

UNIVERSIDAD DE VALENCIA  
Facultad de Física  
Departamento de Física aplicada y Electromagnetismo



**CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE HILOS  
CUÁNTICOS DE ARSENIURO DE INDIO SOBRE  
SUBSTRATOS DE FOSFURO DE INDIO (INAs/INP)**

por

**David Fuster Signes**

para optar al Grado de Doctor en Física

Diciembre de 2005



# Contenido

<b>1</b>	<b>Introducción</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>Fundamentos básicos</b>	<b>9</b>
2.1	Heteroestructuras semiconductoras	9
2.2	Nanoestructuras cuánticas	12
2.3	Hilos cuánticos de InAs/InP	17
<b>3</b>	<b>Técnicas experimentales</b>	<b>23</b>
3.1	Epitaxia por haces moleculares (MBE)	23
3.2	Técnicas de caracterización <i>in situ</i>	26
3.2.1	Difracción de electrones reflejados de alta energía (RHEED)	27
3.2.2	Reflectancia diferencial (RD)	29
3.2.3	Técnica de medida de la evolución de la tensión	31
3.3	Técnicas de caracterización <i>ex situ</i>	35
3.3.1	Microscopio de fuerzas atómicas (AFM)	35
3.3.2	Difracción por rayos X	36
3.3.3	Microscopía por transmisión de electrones (TEM)	37
3.3.4	Fotoluminiscencia (PL)	38
3.3.5	Fotoluminiscencia resuelta en tiempo (TRPL)	41
<b>4</b>	<b>Superficies (001) de InAs e InP</b>	<b>45</b>
4.1	Reconstrucciones superficiales de InAs e InP (001)	46
4.1.1	Reconstrucciones superficiales de InAs(001)	47
4.1.2	Reconstrucciones superficiales de InP(001)	47
4.2	Medida de las variaciones de tensión superficial inducidas por los cambios de reconstrucción superficial	49
4.2.1	InAs (001)	49
4.2.2	InP (001)	53
4.3	Exposición de una superficie InAs (001) a un flujo de P <sub>2</sub>	56
4.4	Conclusiones	59
<b>5</b>	<b>Pozos cuánticos InAs/InP</b>	<b>63</b>
5.1	Crecimiento de las muestras de pozo cuántico	64
5.2	Caracterización óptica	64

5.2.1	Fotoluminiscencia .....	65
5.2.2	Fotoluminiscencia resuelta en tiempo.....	71
<b>5.3</b>	<b>Conclusiones .....</b>	<b>74</b>
<b>6</b>	<b><i>Hilos cuánticos InAs/InP .....</i></b>	<b>77</b>
<b>6.1</b>	<b>Crecimiento de los hilos cuánticos InAs/InP(001).....</b>	<b>77</b>
<b>6.2</b>	<b>Control sobre el tamaño y la emisión óptica.....</b>	<b>79</b>
6.2.1	Descripción de las muestras de hilos cuánticos estudiadas .....	80
6.2.2	Resultados procedimiento A: variación de la cantidad de InAs depositada .....	81
6.2.3	Resultados procedimiento B: cambio de la velocidad de crecimiento de InAs .....	83
6.2.4	Resultados procedimiento C: Variación de la temperatura de crecimiento de la capa de recubrimiento de InP .....	84
6.2.5	Resumen y emisión a temperatura ambiente.....	87
<b>6.3</b>	<b>Propiedades ópticas .....</b>	<b>87</b>
6.3.1	Resultados de PL .....	88
6.3.2	Resultados de TRPL .....	93
6.3.3	Resultados de TRPL a alta potencia de excitación .....	101
<b>6.4</b>	<b>Conclusiones .....</b>	<b>106</b>
<b>7</b>	<b><i>Apilamiento de hilos cuánticos InAs/InP .....</i></b>	<b>111</b>
<b>7.1</b>	<b>Muestras de capas de hilos cuánticos apiladas.....</b>	<b>112</b>
<b>7.2</b>	<b>Efecto de la tensión en el crecimiento de hilos cuánticos apilados .....</b>	<b>114</b>
7.2.1	Caracterización morfológica por AFM .....	116
7.2.2	Caracterización estructural por rayos X.....	118
7.2.3	Resultados de TEM.....	120
7.2.4	Medidas in situ de la tensión durante el crecimiento de capas de hilos cuánticos apilados .....	123
7.2.5	Resumen y discusión .....	127
<b>7.3</b>	<b>Propiedades ópticas .....</b>	<b>129</b>
7.3.1	Resultados de PL .....	129
7.3.2	Resultados de TRPL .....	134
<b>7.4</b>	<b>Conclusiones .....</b>	<b>139</b>
<b>8</b>	<b><i>Conclusiones finales .....</i></b>	<b>143</b>

# 1 Introducción

En este trabajo se ha realizado un profundo estudio experimental sobre el crecimiento epitaxial de hilos cuánticos auto-ensamblados de arseniuro de indio sobre substratos (001) de fosforo de indio [InAs/InP (001)] y de sus propiedades ópticas. Se conoce que con la utilización de sistemas que presentan confinamiento en una o más dimensiones espaciales para los portadores se consigue una eficiencia cuántica mayor de la recombinación radiativa. Esto se traduce en, por ejemplo, una mejora en la eficiencia y una reducción de la corriente umbral en el funcionamiento de dispositivos láser. En particular, los hilos cuánticos auto-ensamblados InAs/InP, que presentan un confinamiento uni-dimensional, nos pueden proporcionar dispositivos optoelectrónicos que trabajen en longitudes de onda de interés tecnológico inaccesibles con los basados en puntos cuánticos de InAs/GaAs. Un buen conocimiento de las intercaras InAs/InP es importante para el control del tamaño de las heteroestructuras. De esta forma, además de los hilos cuánticos, se han realizado estudios sobre superficies (001) planas de InAs e InP. La utilización de técnicas de medida *in situ*, como la difracción de electrones de alta energía reflejados, reflectancia diferencial o medida de la tensión superficial y acumulada sobre el substrato, permite extraer información relevante para el crecimiento y recubrimiento de los hilos cuánticos. Gracias a los resultados obtenidos se ha conseguido tener un gran control sobre el tamaño de los hilos cuánticos (y por consiguiente de la longitud de onda de emisión) durante el crecimiento epitaxial.

También se han fabricado muestras de pozo cuántico de InAs/InP para comparar sus propiedades ópticas con las de los hilos cuánticos. Esta comparación nos dará información sobre el efecto de la relajación de la tensión existente en los hilos sobre las bandas de energía para los electrones y los huecos. Por otra parte, a partir

de las medidas de los tiempos de vida de la emisión óptica de los hilos cuánticos (confinamiento en dos dimensiones) se obtendrá información sobre los posibles efectos de localización de los portadores y cómo son respecto a los que se observan en muestras de pozo cuántico (confinamiento en una dimensión). Estos efectos se intentarán explicar con un sencillo modelo cinético de ecuaciones de balance, construido sobre la base de una dinámica entre estados localizados y libres.

Otro importante proceso estudiado es el crecimiento de capa apiladas de hilos cuánticos de InAs/InP separadas por capas de InP. Se han estudiado los efectos de la tensión de las capas de hilos enterradas sobre las siguientes capas que han crecido encima mediante una técnica de medida *in situ* y en tiempo real de la tensión acumulada en el sustrato, de donde se han obtenido resultados muy interesantes que permiten establecer reglas de diseño para la obtención de capas apiladas de nanoestructuras con tamaño uniforme. Los posibles efectos de acoplamiento electrónico entre los estados de las diferentes capas de hilos se han estudiado mediante medidas del espectro de la emisión óptica y de su comportamiento transitorio (tiempos de vida excitónicos) de las diferentes muestras.

Estas estructuras tienen un gran interés tecnológico, ya que se pueden realizar dispositivos optoelectrónicos para trabajar en un amplio rango de longitudes de onda a temperatura ambiente. En concreto, en el campo de las telecomunicaciones por fibra óptica es interesante disponer de láseres fácilmente integrables de baja corriente umbral y alta ganancia con longitudes de onda de emisión en 1.3 y 1.5  $\mu\text{m}$ . Esto se puede conseguir con dispositivos basados en capas apiladas de hilos cuánticos de InAs/InP. En la actualidad, la mayoría de dispositivos ópticos de semiconductor comerciales llevan como medio activo pozos cuánticos, dando lugar a láseres de diodo con corrientes umbrales del orden de 10-100 A/cm<sup>2</sup>. Es sabido que la utilización de nanoestructuras cuánticas semiconductoras, como los hilos cuánticos, como medio activo para láseres de diodo ayudaría a reducir la corriente umbral.

Esta memoria se organiza como sigue: en primer lugar (capítulo 2) se introduce brevemente los fundamentos básicos relacionados con este trabajo. En este mismo capítulo se describe el estado actual de la investigación de los hilos cuánticos de InAs/InP (001). A continuación, en el capítulo 3 se describen las técnicas experimentales utilizadas para el crecimiento y caracterización de las muestras estudiadas. Las técnicas de caracterización se han dividido en dos bloques: *in situ* y *ex situ*. Las técnicas de la primera parte componen las utilizadas durante la caracterización de superficies y el crecimiento de las muestras de pozos e hilos cuánticos. Las técnicas de la segunda parte han sido utilizadas para la caracterización morfológica y óptica de las muestras una vez fabricadas.

Se ha decidido organizar los sucesivos capítulos según el tipo de estructura estudiada: superficies, pozos cuánticos, hilos cuánticos y capas apiladas de hilos cuánticos. Así, el capítulo 4 contiene los resultados obtenidos de la caracterización de las superficies de InAs e InP en función de la temperatura y el flujo de los elementos como el arsénico y el fósforo. En el capítulo 5 se estudian los resultados obtenidos de las muestras de pozo cuántico InAs/InP. Estos resultados nos servirán como referen-

cia para los hilos cuánticos que son estudiados en el capítulo 6. El capítulo 7 se centra en las muestras de capas apiladas de hilos cuánticos de InAs separados por capas de InP.

Al final de los capítulos donde se exponen los resultados obtenidos (capítulos 4-7) existe una sección donde se describen las conclusiones más importantes extraídas de los resultados y su discusión. En el capítulo 8 se hace un resumen final con todas las conclusiones obtenidas de este trabajo.

La investigación realizada en este trabajo se ha llevado a cabo conjuntamente en el Instituto de Microelectrónica de Madrid (perteneciente al Centro Nacional de Microelectrónica del Consejo Superior de Investigaciones Científicas) y en el Instituto de Ciencia de los Materiales de la Universidad de Valencia.





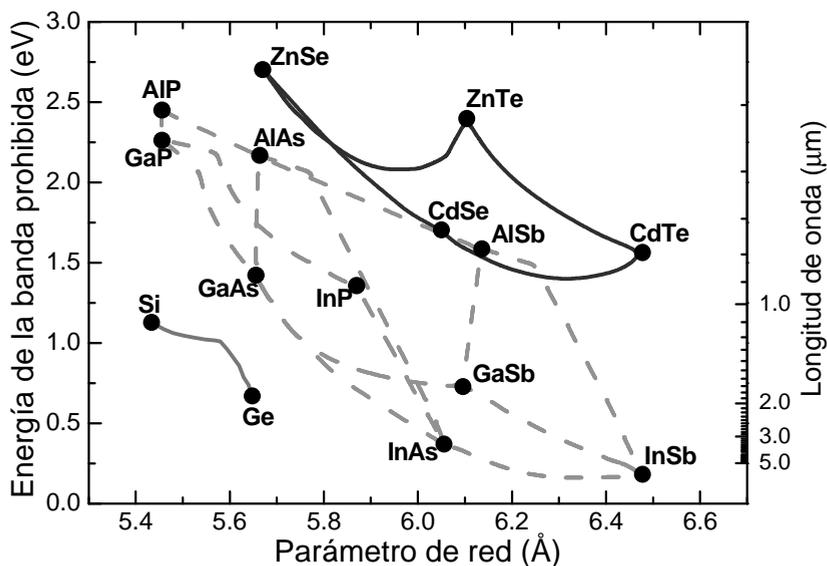
## 2 Fundamentos básicos

Aquí se van a describir algunas nociones básicas sobre el crecimiento y propiedades de heteroestructuras semiconductoras, en concreto sobre las nanoestructuras cuánticas. Además, abordaremos el estado actual del tema de investigación objeto de esta tesis, crecimiento y caracterización de hilos cuánticos de InAs/InP(001).

### 2.1 Heteroestructuras semiconductoras

Las heteroestructuras semiconductoras son la base de la gran mayoría de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos que existen en la actualidad. Estas heteroestructuras consisten en la deposición alternada de materiales semiconductores diferentes siguiendo un orden determinado. La creación de heteroestructuras con capas delgadas epitaxiales de diferentes materiales fue propuesta por primera vez en 1969 por Esaki y Tsu.<sup>1</sup> El uso de diferentes materiales en las heteroestructuras otorgan varias ventajas: permite controlar las zonas en las cuales se confinan los portadores de carga, al tener diferente índice de refracción es posible la realización de guías de onda y resonadores ópticos, se pueden diseñar partes de la estructura que absorban o emitan luz a las longitudes de onda deseadas,...

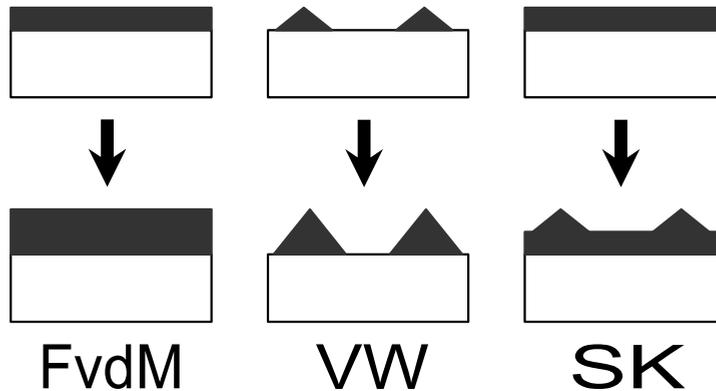
Para el crecimiento de las heteroestructuras hay que tener en cuenta el parámetro de red de los materiales que se quieren utilizar. En la figura 2.1 se muestra un gráfico con los parámetros de red y las anchuras de la banda prohibida (que llamaremos *gap*) de varios materiales semiconductores. Las líneas que conectan los puntos que representan los materiales binarios de semiconductores III-V y II-VI indican los materiales ternarios. Se pueden distinguir dos categorías de heteroestructuras: sistemas en los que todos los materiales implicados tienen el mismo parámetro de red y los que tienen parámetros de red diferente. El primer caso es el que más ha sido utilizado por no tener el inconveniente de las tensiones generadas entre las capas que



**Figura 2.1** Banda prohibida (*gap*) y constante de red de algunos materiales semiconductores (puntos) y sus aleaciones (líneas).

determinan la estructura. Sin embargo, el crecimiento epitaxial se realiza sobre sustratos de alta calidad estructural y óptica disponibles en el mercado (Si, GaAs, InP, GaP, GaSb, ZnSe,...), así los parámetros de red accesibles para construir una heteroestructura sin tensiones está limitado. Debido a esta limitación y a la demanda de dispositivos en determinadas longitudes de onda, se empezó a trabajar con heteroestructuras conteniendo componentes con diferente parámetro de red. Además, la tensión que aparece por la diferencia en el parámetro de red de la heteroestructura modifica la estructura de bandas electrónicas. El efecto principal es una reducción en la degeneración de la parte superior de la banda de valencia, y por lo tanto en su densidad de estados. Esto provoca una disminución de la densidad de portadores necesaria para conseguir la inversión de población en diodos láser.

Existen tres modos bien conocidos de crecimiento heteroepitaxial: Frank-van de Merwe (FvdM),<sup>2</sup> Volmer-Weber (VW)<sup>3</sup> y Stranski-Krastanow (SK).<sup>4</sup> En la figura 2.2 se muestra un esquema de estos tres modos de crecimiento. El primer modo es el modo de crecimiento bidimensional, es decir, cada capa nuclea de modo bidimensional sobre las anteriores, manteniendo así una superficie plana. El modo VW sería lo contrario, en ningún momento el material depositado nuclea de forma bidimensional en la superficie, sino que forma islas tridimensionales. La obtención de un modo u otro viene gobernada por las energías superficiales de los materiales implicados. Si la suma de la energía superficial de la capa depositada y de la intercara es menor que la energía superficial del sustrato (si el material depositado “moja” el sustrato), el crecimiento será del tipo FvdM. De lo contrario el crecimiento se producirá mediante la formación de islas tridimensionales. El modo SK es una situación intermedia don-



**Figura 2.2** Esquema de los tres diferentes modos de crecimiento de heteroestructuras: Frank-van der Merwe (FvdM), Volmer-Weber (VW) y Stranski-Krastanow (SK).

de el crecimiento epitaxial se produce inicialmente de forma bidimensional (modo FvdM) y posteriormente se forman los núcleos tridimensionales.

Este último modo es el que se observa cuando una capa epitaxial crece con parámetro de red diferente del sustrato. Cuando una capa epitaxial crece con parámetro de red diferente al del sustrato inicialmente lo hace de forma plana y acoplada al parámetro de red del mismo, quedando esta capa con deformación tetragonal debido a la tensión biaxial. Durante el crecimiento plano de esta capa la energía elástica aumenta linealmente hasta que el espesor depositado alcanza un valor crítico. Este espesor dependerá de los materiales implicados y de las condiciones de crecimiento, como la temperatura o la velocidad de crecimiento. A partir de este espesor crítico la energía acumulada es suficiente para provocar la aparición de mecanismos de relajación de ésta en la capa. La relajación puede ser plástica, mediante la formación de dislocaciones, o elástica, formando núcleos tridimensionales en la superficie coherentes con el sustrato (que tienen el mismo parámetro de red en el plano del sustrato). Cuando las heteroestructuras en forma de capas planas y núcleos tridimensionales formados mediante la relajación de la tensión tienen tamaños de unos cuantos nanómetros se clasifican como nanoestructuras auto-ensambladas. Cuando estas nanoestructuras semiconductoras se rodean de un material semiconductor de mayor *gap*, aparecen efectos cuánticos de confinamiento de portadores. En los sistemas en que se forman nanoestructuras auto-ensambladas, la forma y distribución de tamaños de las mismas dependen de diversos factores, como las condiciones cinéticas en que tiene lugar el crecimiento epitaxial<sup>5</sup> y de la posible existencia de asimetría en la tensión de la intercara.<sup>6</sup> Este tipo especial de estructuras ofrecen grandes ventajas para el diseño de dispositivos optoelectrónicos. A continuación se presenta una breve descripción de las propiedades de las nanoestructuras cuánticas.

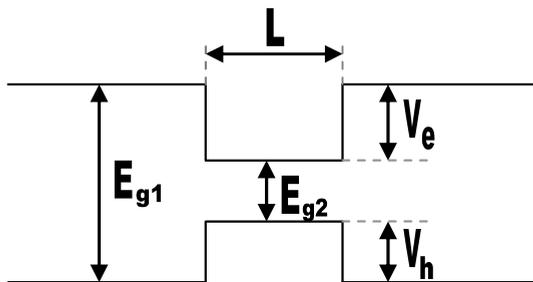
## 2.2 Nanoestructuras cuánticas

Los efectos cuánticos de una estructura empiezan a ser notables cuando se reduce el tamaño de al menos una de sus dimensiones a un espesor del orden de la longitud de onda de *De Broglie*,<sup>7</sup> que viene dada por la expresión:

$$l = \frac{\hbar}{\sqrt{3m^*k_B T}}, \quad (2.1)$$

donde  $m^*$  representa la masa efectiva del portador de carga,  $T$  la temperatura y  $k_B$  la constante de Boltzmann. Para el caso del electrón en el semiconductor InAs, cuya masa efectiva es  $0.023 m_0$ , los efectos cuánticos podrían observarse para espesores inferiores a 100 nm para una temperatura de 100 K o 50 nm para temperatura ambiente. Una forma simple de conseguir confinamiento cuántico por tamaño es construir pozos cuánticos, constituidos por una capa plana de espesor nanométrico de un semiconductor rodeada por otros semiconductores de *gap* mayor. En estas heteroestructuras semiconductoras se crea un pozo de potencial para los portadores. En la figura 2.3 se muestra una estructura de pozo cuántico de tipo I, para el que electrones y huecos estarían confinados en el semiconductor de menor anchura de banda prohibida.

Al tener semiconductores con bandas prohibidas diferentes y el tipo de alineamiento de las bandas de conducción y de valencia de la figura 2.3, obtenemos las barreras de potencial  $V_e$  y  $V_h$  para los electrones y huecos, respectivamente. Si la anchura del pozo  $L$  es suficientemente pequeña podremos obtener un confinamiento cuántico por tamaño. Es posible resolver la ecuación de Schrödinger en una dimensión para un pozo de potencial de este tipo, y obtener los estados estacionarios para electrones y huecos, y así las transiciones ópticas correspondientes. Cuando el pozo de potencial se extiende a más de una dimensión, caso de nanoestructuras cuánticas tipo hilo o caja, la resolución de la ecuación de Schrödinger es más complicada, ya que el potencial no se puede separar en las distintas dimensiones espaciales, a no ser que exista una simetría como en estructuras cilíndricas o esféricas.<sup>7</sup> De todas formas,



**Figura 2.3** Esquema de las bandas de energía de una heteroestructura pozo cuántico de tipo I. Las energías de la banda prohibida de las barreras y del pozo son  $E_{g1}$  y  $E_{g2}$ , respectivamente.  $L$  es la anchura del pozo y  $V_e$  y  $V_h$  son las energías de confinamiento para el electrón y el hueco, respectivamente.

al resolver las ecuaciones, se obtiene una energía de los estados confinados mayor cuanto menor es el tamaño de la nanoestructura.

Según el grado de confinamiento de los portadores, es decir, el número de dimensiones en las que se confina a éstos, podremos conseguir tres tipos de nanoestructuras. Si sólo confinamos una de las direcciones el movimiento de los portadores, tendremos una estructura bi-dimensional (2D) como la anteriormente descrita, llamado pozo cuántico. Confinando el movimiento de los portadores en dos direcciones obtenemos una estructura uni-dimensional (1D), hilo cuántico, y confinando en las tres direcciones una estructura cero-dimensional (0D), caja cuántica. Esta diferencia en el confinamiento da lugar a cambios sustanciales en la densidad de estados electrónicos. Esta magnitud representa el número de estados disponibles por unidad de volumen y energía. Para un semiconductor masivo o estructura tridimensional, la densidad de estados viene dada por:

$$\frac{dN}{dE} \propto \frac{d}{dE} E^{3/2} = E^{1/2}, \quad (2.2)$$

para un pozo cuántico tenemos una función escalón,

$$\frac{dN}{dE} \propto \frac{d}{dE} \sum_{e_i < E} (E - e_i) = \sum_{e_i < E} 1, \quad (2.3)$$

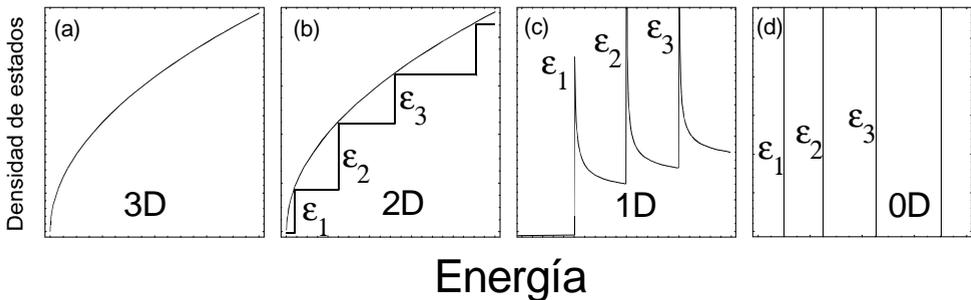
para un hilo cuántico tenemos una singularidad,

$$\frac{dN}{dE} \propto \frac{d}{dE} \sum_{e_i < E} (E - e_i)^{1/2} = \sum_{e_i < E} (E - e_i)^{-1/2}, \quad (2.4)$$

y para una caja cuántica tenemos deltas de Dirac,

$$\frac{dN}{dE} \propto \frac{d}{dE} \sum_{e_i < E} Q(E - e_i) = \sum_{e_i < E} d(E - e_i), \quad (2.5)$$

siendo  $e_i$  los niveles discretos de energía,  $Q$  la función escalón de Heaviside y  $d$  la



**Figura 2.4** Densidad de estados en función de la energía en sistemas con diferente dimensionalidad. (a) semiconductor masivo, (b) pozo cuántico, (c) hilo cuántico y (d) caja cuántica.

función delta de Dirac. La figura 2.4 muestra la representación gráfica de la densidad de estados para un semiconductor masivo (a) y los tres tipos de nanoestructuras (b-d). Los niveles de energía dependerán de la elección de los materiales semiconductores que formen el pozo, las barreras de potencial y la geometría de la estructura. El confinamiento espacial de los portadores favorece el solapamiento de las funciones de onda del electrón y el hueco, con lo que los efectos excitónicos son mucho más importantes que en el material masivo. Desde el punto de vista tecnológico, el estudio de las propiedades ópticas y de transporte de tales sistemas ha demostrado que su eficiencia cuántica y ganancia espectral son superiores a las de heteroestructuras simples (una o varias intercaras, con  $L \gg \lambda_e$ ) de calidad comparable.<sup>8</sup>

Al tener un espectro discreto o casi-discreto de energías de los portadores para el caso de cajas cuánticas o hilos cuánticos, respectivamente, se espera que la anchura de línea de una transición óptica sea pequeña. El tiempo de vida radiativo nos da un límite inferior para la anchura de línea  $G$ , que de acuerdo con la relación de incertidumbre de Heisenberg:

$$G \approx \frac{\hbar}{t}, \quad G (meV) \approx 0.65822 \frac{1}{t (ps)}. \quad (2.6)$$

Para tiempos radiativos típicos de estas nanoestructuras cuánticas semiconductoras del orden de  $t \sim 1$  ns, la anchura homogénea debería ser muy pequeña,  $G \sim 1$   $\mu$ eV. De hecho, se ha conseguido obtener experimentalmente en cajas cuánticas de InGaAs, con una resolución por debajo de los 2  $\mu$ eV, una anchura homogénea del estado fundamental de unos 15  $\mu$ eV a una temperatura de 4.2 K.<sup>9</sup> Si se considera que esta anchura de línea es homogénea, su valor estará limitado por la dispersión de los pares electrón-hueco con fonones acústicos, ópticos o por impurezas.

Por otra parte, tanto en emisión como absorción, la anchura homogénea de una transición óptica dada aumenta con la temperatura, sobre todo en pozos e hilos cuánticos, ya que en estas estructuras no tenemos confinamiento en las tres dimensiones. Al aumentar la temperatura, se favorece la interacción con los fonones de la red. El acoplamiento excitón-fonón da lugar a un ensanchamiento en la emisión óptica, que para pozos cuánticos tiene una dependencia con la temperatura según la expresión:<sup>10</sup>

$$G(T) = G_0 + G_{ac}T + \frac{G_{LO}}{e^{(E_{LO}/k_B T)} - 1}, \quad (2.7)$$

donde  $G_0$  es la anchura debido a las fluctuaciones de composición o de anchura del pozo,  $G_{ac}$  es un parámetro de contribución al ensanchamiento debido a la interacción con fonones acústicos, mientras que  $G_{LO}$  caracteriza la contribución al ensanchamiento debido a la interacción con fonones longitudinales ópticos.

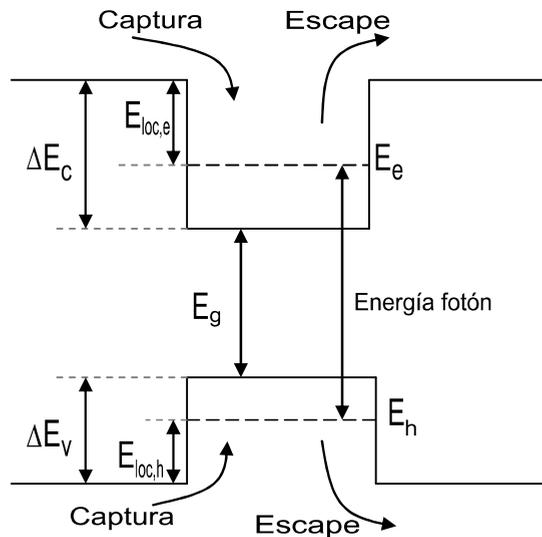
La recombinación de portadores (excitones) en nanoestructuras cuánticas depende de la temperatura, tanto en su componente radiativa, como en posibles canales no radiativos. Estos pueden ser tan importantes a alta temperatura que la fotoluminiscencia dejaría incluso de observarse. De hecho, uno de los objetivos fundamentales

para conseguir dispositivos optoelectrónicos eficientes, es la minimización de tales mecanismos no radiativos de recombinación de portadores.

Por otra parte, debido a que las energías de localización (diferencia de energía entre el nivel confinado y la barrera) son finitas, los portadores podrían escapar de la nanoestructura por activación térmica (ver figura 2.5). Este proceso llega a ser importante a temperatura ambiente, tanto más cuanto menor es la energía de localización de los portadores. Los portadores, una vez en la barrera, podrían ser recapturados nuevamente en las nanoestructuras o recombinar no radiativamente a través de centros profundos presentes en ésta. Por ello el escape térmico de portadores representa uno de los mecanismos de recombinación no radiativa de portadores más importantes en nanoestructuras cuánticas.

La relación entre los ritmos de escape y recombinación radiativa controlará la población de portadores en las nanoestructuras que estén en equilibrio térmico. En general, se pueden prever dos situaciones extremas:

- a) Si la recombinación radiativa de los portadores es mucho más rápida que el escape hacia las barreras dominará una fuerte situación de no-equilibrio y la población no dependerá de la energía del electrón o el hueco; es decir, nanoestructuras de diferentes tamaños tendrán la misma población. En este caso las nanoestructuras estarán desaco-



**Figura 2.5** Esquema de las bandas y niveles de energía para una nanoestructura y la barrera. Los valores indicados corresponden a: *gap* del material de la nanoestructura ( $E_g$ ), separación entre las bandas de conducción y de valencia de los dos materiales ( $\Delta E_C$  y  $\Delta E_V$ ), energías de los niveles para el electrón y el hueco ( $E_e$  y  $E_h$ ) en la nanoestructura, energía de localización para los electrones y huecos ( $E_{loc,e}$  y  $E_{loc,h}$ ).

pladas térmicamente y el intercambio de portadores no dominará la recombinación.

- b) En el caso inverso, si un portador es promovido térmicamente hacia la barrera (con una probabilidad que depende de la energía de localización) muchas veces antes que su recombinación radiativa, se establecerá un equilibrio térmico entre la barrera y el conjunto de las nanoestructuras. Las nanoestructuras más grandes, al tener asociadas una mayor energía de localización, llegan a estar más pobladas que las pequeñas, para las que el escape térmico es más fácil.

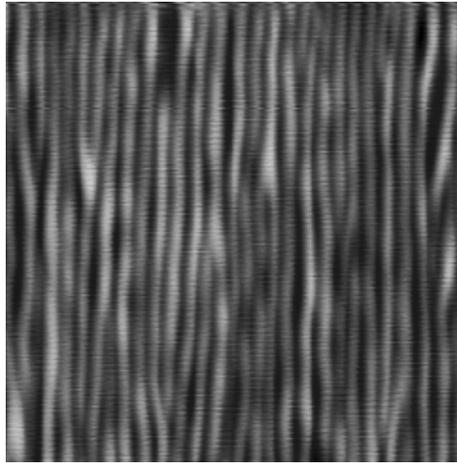
Las situaciones típicas para nanoestructuras cuánticas están entre estos dos casos extremos. En equilibrio térmico, el tiempo de escape térmico  $t$  desde una trampa (para el cual no existen otros mecanismos de pérdidas) viene dado por:<sup>11</sup>

$$t \approx t_0 \exp\left(\frac{E_{loc}}{k_B T}\right), \quad (2.8)$$

con  $t_0 \sim 10$  ps cuando se usa una densidad de estados tridimensional típica. A temperatura ambiente, para una energía de localización típica de 120 meV, toma el valor  $t = 1$  ns, el cual es del orden del tiempo radiativo típico de las nanoestructuras cuánticas semiconductoras. La dinámica del escape térmico de portadores será entonces muy sensible a la energía de localización. Así, en una muestra con una cierta distribución de tamaños, habrá nanoestructuras cuyo tiempo de escape térmico sea mucho menor que el tiempo radiativo (las de menor energía de localización) y otras en que se dé la situación inversa (las de mayor energía de localización). Para temperaturas muy bajas, se podría considerar el caso (a) anteriormente comentado donde domina el tiempo radiativo, y el espectro de luminiscencia estaría determinado con la densidad de estados de las nanoestructuras.

Finalmente, además de los factores térmicos comentados hasta ahora, sería interesante señalar otros aspectos fenomenológicos de interés observados en conjuntos de nanoestructuras cuánticas, que podemos resumir en:

- El espectro de emisión de una sola nanoestructura se desplaza hacia el rojo al aumentar la temperatura siguiendo la variación con la temperatura de la banda prohibida del material semiconductor del que está compuesto, debido a la interacción con fonones ópticos, que aproximadamente se puede reproducir mediante la ley semi-empírica de Varshni.<sup>12</sup>
- Típicamente, el espectro de luminiscencia de un colectivo de nanoestructuras sufre un corrimiento hacia el rojo al aumentar la temperatura mucho más rápido de como lo hace la correspondiente anchura de la banda prohibida del material masivo y algunas veces su máximo de energía exhibe un comportamiento anómalo con la temperatura, diferente al esperado en un material masivo.<sup>13</sup>



**Figura 2.6** Imagen topográfica de 500 x 500 nm de los hilos cuánticos de InAs/InP (001).

- La anchura a media altura (FWHM, del inglés “*Full Width at Half Maximum*”) de la emisión de un colectivo de nanoestructuras cuánticas también puede exhibir algunas veces un comportamiento anómalo con la temperatura.
- La banda de emisión de un colectivo de nanoestructuras sufre fuertes cambios al aumentar la temperatura, en particular la emisión correspondiente al lado de menores energías de la banda gana en intensidad con respecto al lado de mayores energías.

### 2.3 Hilos cuánticos de InAs/InP

Las nanoestructuras más estudiadas han sido los puntos cuánticos obtenidos con el sistema heteroepitaxial InAs/GaAs (001), en el que existe un desacople de parámetro de red de aproximadamente -7%, con las que se obtienen longitudes de onda de emisión entre 0.8 y 1.3  $\mu\text{m}$ .<sup>14</sup>

En el sistema heteroepitaxial InAs/InP(001) se pueden describir las siguientes características que le distinguen del sistema InAs/GaAs:

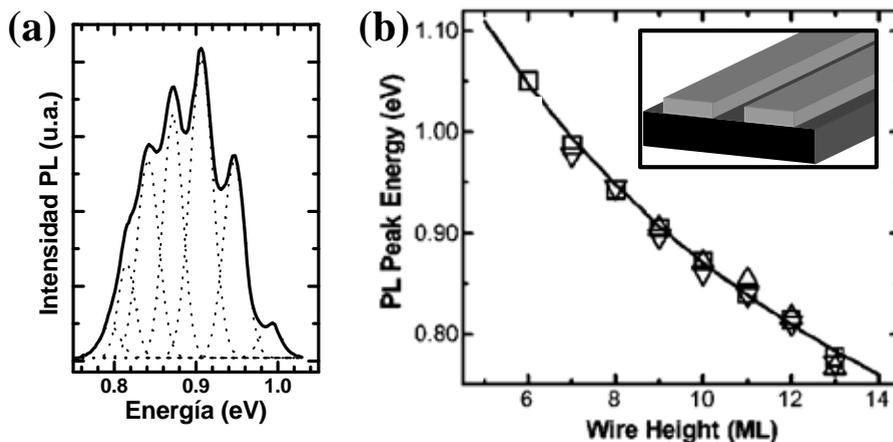
- a) Diferencia de parámetro de red de ~3% (frente a un ~7% en InAs/GaAs)
- b) Formación de nanoestructuras auto-ensambladas tipo hilos cuánticos a lo largo de la dirección [1-10],<sup>15</sup> frente a la formación de puntos cuánticos en el sistema InAs/GaAs.
- c) Intercambio entre los átomos de fósforo y arsénico durante el crecimiento de la capa de InAs para formar las nanoestructuras, ó durante el crecimiento de la capa barrera de InP que cubre los hilos cuánticos de InAs para confinar a los portadores. En el sistema InAs/GaAs este proceso no se produce dado que existe un solo elemento V, el As, en

los dos compuestos implicados en la formación de las nanoestructuras.

El origen de la formación de los hilos cuánticos (cuya morfología se puede ver en la figura 2.6) frente a puntos cuánticos, estructuras más eficaces para la relajación de energía elástica, ha sido estudiado previamente.<sup>6</sup> Se debe a que la superficie relaja la tensión únicamente en una dirección formando así las estructuras unidimensionales, en vez de los puntos cuánticos que han relajado la tensión en todas direcciones. En las medidas *in situ* de la tensión acumulada durante el crecimiento de hilos cuánticos InAs/InP realizadas con anterioridad en el IMM se observa claramente relajación únicamente en la dirección [110] producida por la formación de los hilos.<sup>6,16</sup> Se puede decir que en la dirección [110] se llega a superar la tensión acumulada umbral para que los mecanismos de relajación tengan lugar (produciendo así las nanoestructuras auto-ensambladas) y no en la dirección [1-10].

En este sistema heteroepitaxial se han conseguido formar puntos cuánticos con longitud de onda de emisión en 1.55  $\mu\text{m}$  mediante la deposición química de vapor metal-orgánicos (MOCVD, del inglés “*Metal-Organic Chemical Vapor Deposition*”),<sup>17</sup> o por epitaxia por haces moleculares o MBE (del inglés “*Molecular Beam Epitaxy*”) utilizando sustratos cuya superficie sea la (311).<sup>18</sup>

Los procesos de intercambio As/P son inevitables durante el crecimiento de estas nanoestructuras y, además, muy importantes, puesto que determinan la cantidad total de material que se incorpora en las mismas, es decir su tamaño,<sup>19</sup> su composición exacta,<sup>20</sup> y por consiguiente la longitud de onda de emisión.<sup>20,21</sup> En concreto, el proceso de intercambio entre el arsénico y el fósforo de la superficie de InP afectará



**Figura 2.7** (a) Típico espectro de fotoluminiscencia de una muestra de hilos cuánticos de InAs/InP(001) que muestra una gran distribución de familias de distintos tamaños, dando lugar a múltiples picos gaussianos. (b) Resultado de la modelización de la emisión de hilos rectangulares de InAs rodeados por InP en función de la altura de los hilos en monocapas atómicas junto a los puntos correspondientes a las energías de los picos gaussianos en los espectros de fotoluminiscencia medidos. Estas figuras han sido tomadas de la Ref. 22.

a la cantidad de InAs que existe realmente en la superficie. Estos efectos los estudiaremos en detalle en los capítulos 4 y 6.

De resultados anteriores de fotoluminiscencia en muestras de hilos auto-ensamblados de InAs/InP se observa que el espectro de emisión presenta una estructura formada por múltiples picos gaussianos casi equi-espaciados [ver figura 2.7(a)]<sup>22</sup>. A partir de los estudios de fotoluminiscencia y absorción se concluyó que estos picos no correspondían a diferentes estados excitados, y por consiguiente, proceden de nanoestructuras de tamaño diferente. Se han desarrollado modelos para obtener los niveles de energía de los electrones y los huecos en los hilos cuánticos.<sup>22,23</sup> Para los cálculos se asumió que la forma del corte transversal de los hilos era rectangular y con los parámetros geométricos (anchura a media altura y periodo de separación entre los hilos) basados en las medidas topográficas [ver figura 2.7(b)]. De esta forma se hicieron los cálculos para diferentes alturas de los hilos, que es la menor dimensión, y por lo tanto, la que más afecta al confinamiento. Al comparar las energías de emisión calculadas con las posiciones de los picos gaussianos obtenidos de las medidas se descubrió que la separación entre cada pico correspondía aproximadamente a la fluctuación de una monocapa de InAs en la altura de los hilos [ver figura 2.7(b)].

A partir de estudios realizados de la intensidad integrada de los espectros de emisión en función de la temperatura se obtuvieron dos energías de activación [ $E_{loc}$  en la ecuación (2.8)].<sup>3,6,22</sup> La energía de activación más pequeña (de unos pocos meV) se asoció tentativamente a niveles de impurezas en la intercara entre los hilos de InAs y el InP que los rodea. La segunda energía de activación parecía ajustarse bastante bien a las energías de confinamiento de los electrones en la banda de conducción. Siendo así, se realizó el mismo estudio pero esta vez siguiendo la evolución con la temperatura de las intensidades integradas de cada componente gaussiana del espectro asociadas a las diferentes alturas de los hilos.<sup>22</sup> Al final, las energías de activación obtenidas de los ajustes parecen concordar bastante bien con las correspondientes energías de confinamiento para los electrones calculadas para las respectivas alturas. De estos resultados se concluyó que el decaimiento de la emisión de PL con la temperatura es debido al escape unipolar de los electrones desde los hilos cuánticos de InAs hacia la barrera de InP.

## Bibliografía

- <sup>1</sup> L. Esaki y R. Tsu, *Superlattice and negative differential conductivity in semiconductors*, IBM J. Res. Devel. **14**, 61 (1970).
- <sup>2</sup> F. C. Frank y J. H. V. d. Merwe, Proc. R. Soc. London, Ser. A **198**, 205 (1949).
- <sup>3</sup> M. Volmer y A. Weber, *Nuclei formation in supersaturated states*, Z. Physik. Chem. **119**, 277 (1926).
- <sup>4</sup> I. N. Stranski y L. Krastanow, Sitz. Ver. Akad. Wiss., Math.-naturwiss. Kl. Abt. IIB, **146**, 797 (1938).

- <sup>5</sup> L. Chu, M. Arzberger, G. Böhm y G. Abstreiter, *Influence of growth conditions on the photoluminescence of self-assembled InAs/GaAs quantum dots*, J. Appl. Phys. **85**, 2355-2362 (1999).
- <sup>6</sup> J. M. García, L. González, M. U. González, J. P. Silveira, Y. González y F. Briones, *InAs/InP(001) quantum wire formation due to anisotropic stress relaxation: in situ stress measurements*, J. Cryst. Growth **227-228**, 975 (2001).
- <sup>7</sup> N. L. D. Bimberg y M. Grundmann, *Quantum Dot Heterostructures* (John Wiley & Sons, New York, EE. UU., 1998).
- <sup>8</sup> M. Asada, Y. Miyamoto y Y. Suematsu, *Gain and Threshold of Three-Dimensional Quantum-Box Lasers*, IEEE J. Quantum Electron. **22**, 1915 (1986).
- <sup>9</sup> B. Alén, F. Bickel, K. Karrai, R. J. Warburton y P. M. Petroff, *Stark-shift modulation absorption spectroscopy of single quantum dots*, Appl. Phys. Lett. **83**, 2235 (2003).
- <sup>10</sup> J. Lee, E. S. Koteles y M. O. Vassel, *Luminescence linewidths of excitons in GaAs quantum wells below 150 K*, Phys. Rev. B **33**, 5512 (1986).
- <sup>11</sup> M. A. Lampert y P. Mark, *Current injection in Solids* (Academia Press, New York, 1970).
- <sup>12</sup> S. Fafard, S. Raymond, G. Wand, R. Leon, D. Leonard, S. Charbonneau, J. L. Merz y P. M. Petroff, *Temperature effects on the radiative recombination in self-assembled quantum dots*, Surf. Sci. **361/362**, 778 (1996).
- <sup>13</sup> L. Brusaferrri, S. Sanguinetti, E. Grillo, M. Guzzi, A. Bignazzi, L. Carresi, M. Colocci, A. Bosachi, P. Frigeri y S. Franchi, *Thermally activated carrier transfer and luminescence line shape in self-organized InAs quantum dots*, Appl. Phys. Lett. **69**, 3354 (1996).
- <sup>14</sup> J. M. García, T. Mankad, P. O. Holtz, P. J. Wellman y P. M. Petroff, *Electronic states tuning of InAs self-assembled quantum dots*, Appl. Phys. Lett. **72**, 3172 (1998).
- <sup>15</sup> H. Li, J. Wu, Z. Wang y T. Daniels-Race, *High-density InAs nanowires realized in situ on (100) InP*, Appl. Phys. Lett. **75**, 1173 (1999).
- L. González, J. M. García, R. García, F. Briones, J. Martínez-Pastor y C. Ballesteros, *Influence of buffer-layer surface morphology on the self-organized growth of InAs on InP(001) nanostructures*, Appl. Phys. Lett. **76**, 1104 (2000).
- <sup>16</sup> M. U. González, *Caracterización in situ de la morfología y los procesos de relajación durante el crecimiento mediante epitaxia por haces moleculares de heteroestructuras de semiconductores III-V* (Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Complutense de Madrid, 2002).
- <sup>17</sup> N. Carlsson, T. Juno, L. Montelius, M.-E. Pistol, L. Samuelson y W. Seifert, *Growth of self-assembled InAs and InAs<sub>x</sub>P<sub>1-x</sub> dots on InP by metalorganic vapour phase epitaxy*, J. Cryst. Growth **191**, 347 (1998).
- <sup>18</sup> J. Brault, M. Gendry, G. Grenet, A. Solère, M. Phaner-Goutorbe, Y. Robach, L. Porte y G. Hollinger, *Strained InAs nanostructures self-organised on high-index InP(113)B*, Appl. Surf. Sci. **166**, 326 (2000).
- <sup>19</sup> J. Brault, M. Gendry, G. Grenet, G. Hollinger, Y. Desières y T. Benyattou, *Alloying effects in self-assembled InAs/InP dots*, J. Cryst. Growth **201-202**, 1176 (1999).
- <sup>20</sup> B. X. Yang, L. He y H. Hasegawa, *Properties of InAs<sub>x</sub>P<sub>1-x</sub> Layer Formed by P-As Exchange Reaction on (001)InP Surface Exposed to As<sub>4</sub> Beam*, J. Electron. Mater. **25**, 379 (1996).
- <sup>21</sup> D. Fuster, M. U. González, L. González, Y. González, T. Ben, A. Ponce, S. I. Molina y J. Martínez-Pastor, *Size control of InAs/InP(001) quantum wires by tailoring P/As exchange*, Appl. Phys. Lett. **85**, 1424 (2004).

- <sup>22</sup> B. Alén, J. Martínez-Pastor, A. García-Cristóbal, L. González y J. M. García, *Optical transitions and excitonic recombination in InAs/InP self-assembled quantum wires*, Appl. Phys. Lett. **78**, 4025 (2001).
- <sup>23</sup> J. Maes, M. Hayne, Y. Sidor, B. Partoens, F. M. Peeters, Y. González, L. González, D. Fuster, J. M. García y V. V. Moshchalkov, *Electron wave-function spillover in self-assembled InAs/InP quantum wires*, Phys. Rev. B **70**, 155311 (2004).



## 3 Técnicas experimentales

En este capítulo se presentan la técnica de crecimiento de las muestras y las técnicas de caracterización necesarias para la realización de este trabajo. Primero se introduce la técnica de crecimiento utilizada para el crecimiento de las muestras: epitaxia por haces moleculares o MBE, y seguidamente las técnicas de caracterización, que han sido divididas en dos secciones: las técnicas de caracterización *in situ* y *ex situ*.

### 3.1 Epitaxia por haces moleculares (MBE)

La epitaxia por haces moleculares MBE es una técnica de crecimiento epitaxial que se realiza en condiciones de ultra-alto vacío (con presiones de fondo inferiores a  $10^{-10}$  mbar) y consiste en la interacción de haces de átomos o moléculas producidos en células de sublimación/evaporación con un sustrato cristalino. El sustrato tiene que estar a una temperatura adecuada para permitir que los átomos o moléculas que llegan a su superficie puedan incorporarse con la misma periodicidad que los átomos del sustrato (crecimiento epitaxial), tras sufrir distintos procesos de difusión, disociación molecular,... Los flujos atómicos ó moleculares se controlan mediante la temperatura de las células de evaporación, y pueden interrumpirse rápidamente mediante dispositivos de cierre con lo que se obtiene un excelente control de la cantidad de las especies depositadas, pudiéndose obtener heteroestructuras con cambios de composición a nivel de la monocapa atómica (MC). El ambiente de ultra-alto vacío es imprescindible para conseguir una mínima incorporación de impurezas.<sup>1</sup> La técnica MBE fue utilizada por primera vez por Cho y Arthur<sup>2</sup> para el crecimiento de GaAs, y posteriormente se ha extendido a otros semiconductores III-V, II-VI, IV, metales, óxidos y polímeros. En el caso de semiconductores III-V, el crecimiento por MBE se basa en el método de las tres temperaturas de Gunther<sup>3</sup> para obtener láminas

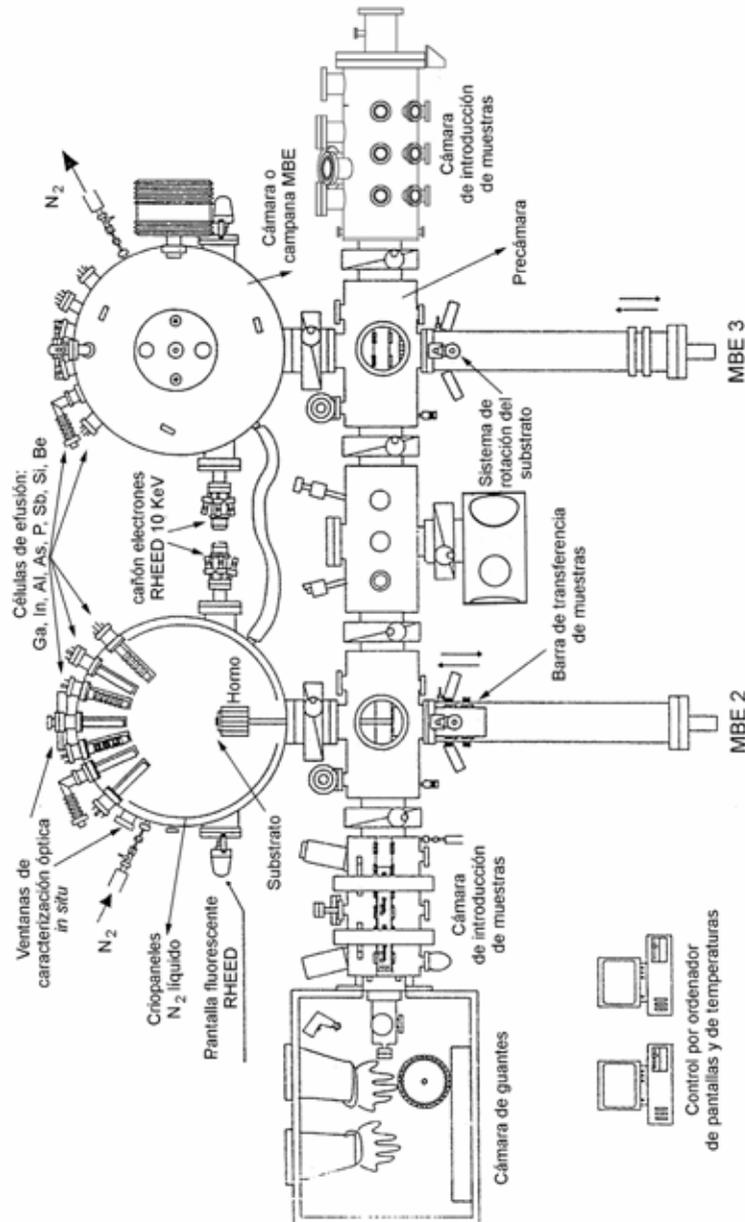
de GaAs de composición estequiométrica. Este método tiene en cuenta el hecho de que la presión de vapor del As (en general del elemento del grupo V) es mucho mayor en el sólido elemental que en el compuesto (GaAs). Las tres temperaturas se refieren a las temperaturas de las células de evaporación de los elementos V y III ( $T_1$  y  $T_3$  respectivamente) y a la temperatura del sustrato  $T_2$ . El sustrato se mantiene a una temperatura intermedia,  $T_1 < T_2 < T_3$ . De este modo, los átomos de elemento III se condensan en la superficie; no existe reevaporación y el coeficiente de incorporación es la unidad (por lo tanto, la velocidad de crecimiento está controlada por el flujo de átomos de elemento III). Por otro lado, la temperatura del sustrato tiene que ser suficientemente alta ( $T_2 > T_1$ ) como para que los átomos de elemento V que no hayan reaccionado para formar el compuesto III-V puedan re-evaporarse y así mantener la condición de estequiometría .

El crecimiento MBE se produce en condiciones alejadas del equilibrio termodinámico. Por ello, este proceso de crecimiento epitaxial está gobernado por los procesos cinéticos que experimentan los átomos o moléculas de las distintas especies químicas cuando llegan a la superficie. Como se ha dicho anteriormente, los átomos de elemento III se incorporan a la superficie con una probabilidad cercana a la unidad. Los procesos de incorporación de los átomos de elemento V son más complicados, ya que es preciso la disociación de las moléculas de dímeros o trímeros (por ejemplo  $As_2$  ó  $As_4$ ) que son las especies producidas en las células de evaporación a partir de la fase sólida. Estos procesos, en el caso particular del arsénico, han sido estudiados en profundidad por diversos autores.<sup>4</sup>

Las muestras y experimentos *in situ* han sido realizados en los equipos de MBE del Instituto de Microelectrónica de Madrid (IMM). Podemos ver en la figura 3.1 un esquema del doble sistema de MBE,<sup>5</sup> donde observamos las diferentes partes conectadas por válvulas de vacío (cámara de introducción de muestras ó esclusa, precámara y cámara). Las precámaras de los dos sistemas MBE están conectadas mediante otra cámara de vacío utilizada para experimentos Auger, conectada a su vez con otra cámara que alberga un microscopio de efecto túnel (STM, del inglés “*Scanning Tunneling Microscope*”). Las esclusas van conectadas a través de una válvula a una bomba turbo-molecular y una rotatoria de aceite y son utilizadas para la inserción de los porta-sustratos y su previo calentamiento para eliminar el agua adsorbida. En un carro que va montado sobre unos raíles metálicos que hay en las esclusas, precámaras y en la cámara de Auger se colocan cuatro porta-sustratos en línea. De esta forma se pueden transportar los sustratos de un extremo a otro de la máquina.

La precámara, que está conectada a una bomba de ionización con placas de titanio, es utilizada para coger el porta-sustrato que se va a utilizar en el crecimiento mediante una barra de transferencia. Después de retirar el carro con los porta-muestras se introduce la barra de transferencia con la muestra en el interior de la cámara de crecimiento, quedando la posición de la muestra en el lugar hacia el que apuntan todas las células. La cámara de crecimiento cuenta con otras dos bombas de ionización además de una bomba de sublimación de titanio y el crio-bombeo proporcionado por la circulación de nitrógeno líquido por las paredes de la cámara.

La apertura y cierre de las células que contienen los elementos del grupo III: galio, aluminio e indio, y los materiales dopantes: berilio y silicio, está controlada por una pantalla accionada por un actuador electro-neumático controlado por el or-



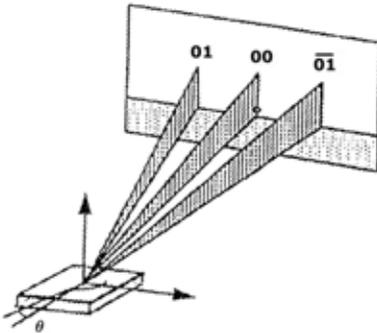
**Figura 3.1** Esquema del doble sistema de crecimiento por haces moleculares del Instituto de Microelectrónica de Madrid (IMM). Tomada de la tesis doctoral de M. U. González<sup>5</sup> con actualizaciones realizadas por J. M. García y J. M. Ripalda.

denador que se retira/coloca justo en la boca de la célula. Las células de fósforo y arsénico pueden cerrarse herméticamente mediante válvulas especialmente diseñadas. El movimiento de los dispositivos de apertura y cierre se acciona por unos actuadores rápidos que funcionan con aire a alta presión. Además, estas células cuentan con un filamento de tungsteno en la boca, alcanzándose temperaturas del orden de 1000 °C, que permiten disociar las moléculas de As<sub>4</sub> y P<sub>4</sub>. Las pantallas y células están refrigeradas por agua que circula por unos serpentines en torno a las mismas. Todo el sistema de calentamiento de células, sustrato, crackers y los actuadores para la apertura y cierre de las células se controla con el ordenador. De esta forma, se tiene un buen control y reproducibilidad de los tiempos de exposición a los flujos moleculares. El flujo proporcionado por las células se expresa en unidades de presión (denominado presión equivalente del haz ó BEP, del inglés “*Beam-Equivalent Pressure*”) y se mide mediante un manómetro de ionización, que puede colocarse en la posición de crecimiento de la muestra. Los elementos que hemos utilizado en el desarrollo de esta tesis son fuentes sólidas de indio, fósforo y arsénico, en las formas moleculares In, As<sub>4</sub> y P<sub>2</sub>.

En la parte central donde están colocadas las células hay una ventana desde donde se tiene una buena visibilidad de la muestra. Desde esta ventana se pueden realizar medidas ópticas *in situ*. Concretamente se han utilizado las técnicas de reflectancia diferencial (RD) y de medida de la evolución de la tensión. En los laterales de la campana de crecimiento, justo en línea con la superficie de la muestra, están situados el cañón de electrones a un extremo y la pantalla fluorescente al otro para poder observar el patrón de difracción de electrones de alta energía reflejados (RHEED, del inglés “*Reflected High Energy Electron Diffraction*”). Las tres técnicas de caracterización *in situ* que acabamos de señalar se muestran a continuación.

### 3.2 Técnicas de caracterización *in situ*

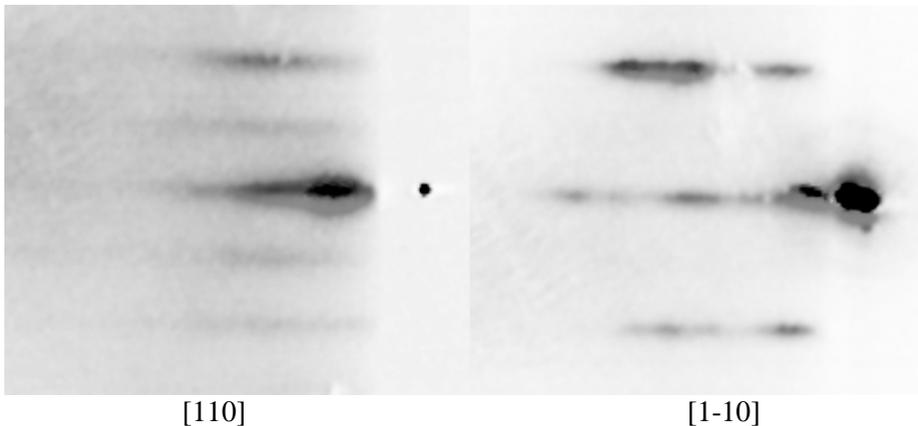
En este punto se describen las tres técnicas de medida *in situ* utilizadas para el desarrollo de esta tesis. Primero hablaremos del RHEED, que son *los ojos* del MBE, ya que es el principal elemento para poder ver el estado de la superficie de la muestra que está creciendo. Esta técnica proporciona información sobre la morfología y la estequiometría superficial del frente de crecimiento, a través de la observación de la reconstrucción de la superficie durante el crecimiento. También se utiliza para obtener el calibrado de las células, es decir la velocidad de crecimiento en función de la temperatura a que se calienta el material de la célula. Junto a la técnica RHEED también se utiliza la técnica RD para tener una mejor información de la estequiometría en la superficie (es decir, de la relación de elementos del grupo III y del grupo V). La tercera técnica *in situ* utilizada en este trabajo es la medida de la evolución de la tensión. Esta técnica es utilizada para medir la tensión que se va acumulando en el sustrato cuando se deposita una heteroestructura compuesta por dos materiales con diferente parámetro de red y para medir cambios en la tensión superficial producidos por las diferentes reconstrucciones superficiales (estequiometría de la superficie).



**Figura 3.3** Esquema ilustrativo de la geometría usual en experimentos de difracción de electrones de alta energía en incidencia rasante, o RHEED.

### 3.2.1 Difracción de electrones reflejados de alta energía (RHEED)

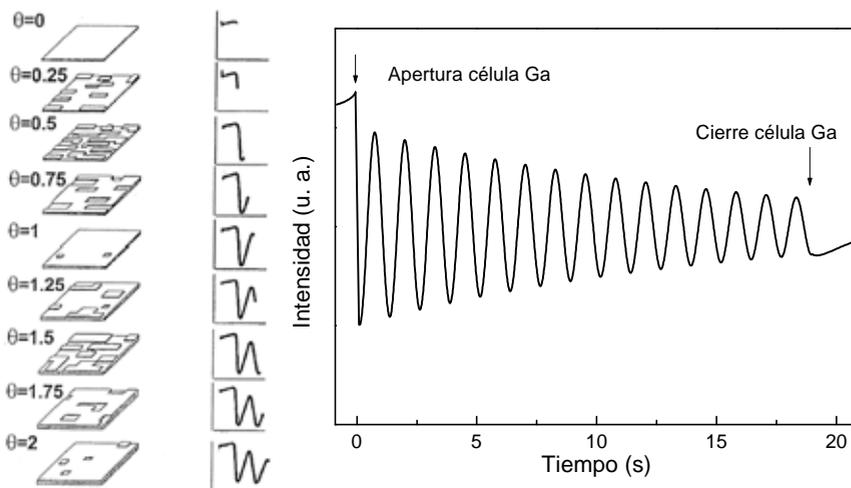
La técnica RHEED se ha empleado para realizar la caracterización *in situ* del proceso de crecimiento por MBE desde sus inicios, y se sigue utilizando como una herramienta básica para determinar el modo de crecimiento, las condiciones óptimas y la velocidad. El dispositivo experimental consta de un cañón de electrones, montado de tal manera que el ángulo de incidencia del haz de electrones sobre la muestra es aproximadamente de 1 a 2 grados con respecto a la superficie. Debido a este ángulo pequeño y debido a la energía electrónica de típicamente 5 a 50 keV, se garantiza que los electrones penetren en el cristal como mucho 2 monocapas y de este modo se obtiene una información puramente superficial (del frente de crecimiento). Una pantalla fluorescente situada en el lado opuesto permite visualizar los electrones difractados, o lo que es lo mismo, la representación de la red recíproca de la superficie de la muestra. Un esquema de este sistema puede verse en la figura 3.3. Delante de esta pantalla tenemos colocada una cámara de video para poder visualizar el patrón de difracción en un monitor. Este patrón contiene información relacionada con la topografía y la estructura durante el crecimiento de las capas del material depositado cercanas a la superficie.<sup>1</sup> El diagrama de difracción RHEED de una superficie perfecta y plana sería una distribución de puntos de difracción bien definidos dispuestos en arcos



**Figura 3.2** Patrones de difracción vistos con RHEED a lo largo de las direcciones [110] y [1-10] de una superficie de InP(001) que presenta una reconstrucción superficial (2x1).

concéntricos, pero en el diagrama real se observan barras de difracción perpendiculares al borde de sombra debido al ensanchamiento experimental de la energía de los electrones incidentes, y a la existencia de efectos térmicos que engrosan las líneas ideales que caracterizarían la red recíproca de una superficie bidimensional.

La distribución de las barras del diagrama RHEED en función de la orientación de la superficie respecto al haz de electrones incidente nos permite identificar las distintas reconstrucciones superficiales (o reordenamiento de los átomos de la superficie y de la región contigua para minimizar su energía) que presentan las superficies de los semiconductores III-V durante el crecimiento. La reconstrucción que presenta la superficie depende de la estequiometría superficial y determina los mecanismos de crecimiento. En la figura 3.2 se muestra la reconstrucción superficial (2x1) del InP(001) vista por RHEED en las direcciones cristalina [110] y [1-10]. En el capítulo 4 veremos más detalladamente las reconstrucciones superficiales de InP(001) e InAs(001). Para generar unas buenas condiciones de crecimiento es necesario controlar, mediante la temperatura y la relación de flujos de elementos del grupo III y V, la reconstrucción superficial de nuestro sustrato. Ahora bien, si la superficie es muy rugosa o presenta núcleos tridimensionales, el diagrama de difracción ya no presenta barras correspondientes a una superficie plana, sino que se obtiene por transmisión a través de dichos núcleos y, por tanto, aparecen puntos bien localizados correspondientes a la red recíproca del volumen. Además, si estos núcleos tridimensionales poseen facetas bien definidas, en el diagrama de difracción se generan barras no perpendiculares al borde de sombra que nos permiten identificarlas.<sup>6</sup> Por lo tanto, mediante el diagrama RHEED se puede obtener información acerca de la calidad de la superficie durante el crecimiento, pero siempre para tamaños del orden de la longi-



**Figura 3.4** Las distintas etapas de recubrimiento durante el crecimiento epitaxial de 2 monocapas (izquierda) y las oscilaciones de intensidad de la componente especular del diagrama RHEED durante el crecimiento de GaAs (derecha).

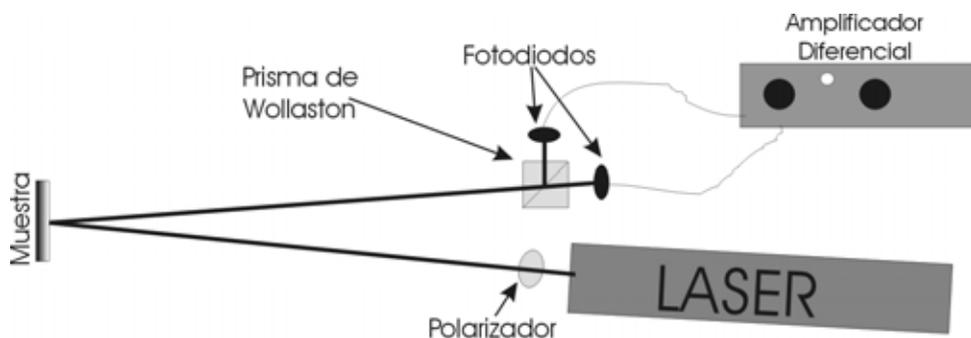
tud de coherencia de los electrones, es decir, de hasta varias decenas de nanómetros.

El diagrama RHEED también da información de la velocidad de crecimiento. Cada vez que se reinicia el crecimiento epitaxial, la intensidad del haz de electrones reflejado, concretamente el especular, es decir el (00), oscila con el mismo periodo con el que se deposita una monocapa tras otra.<sup>7</sup> De esta manera es posible calibrar el flujo de átomos, procedentes de una célula a una temperatura dada, en unidades de monocapas por segundo (MC/s) con sólo medir el periodo de las oscilaciones. Para ello basta colocar un fotodiodo enfrentado al punto brillante del monitor que procede del haz especular (ver figura 3.2), y registrar la señal de fotocorriente de dicho diodo. El comportamiento oscilatorio del RHEED se explica según el modelo de crecimiento que se ilustra en la figura 3.4. La máxima intensidad del haz especular corresponde a una capa completa y plana, y cuando comienza el crecimiento de la siguiente monocapa se forman islas bidimensionales de 1 MC de altura distribuidas de forma aleatoria por la superficie que hacen que disminuya la intensidad del haz reflejado debido a la interferencia destructiva entre los electrones difractados por átomos situados en planos diferentes. El mínimo de intensidad se produce cuando se ha depositado media monocapa, y cuando se completa la siguiente monocapa se recupera de nuevo el máximo de intensidad.

### 3.2.2 Reflectancia diferencial (RD)

En el año 1985 se desarrolló una técnica denominada espectroscopía de reflectancia diferencial (RDS, del inglés “*Reflectance Difference Spectroscopy*”), o también espectroscopía de reflectancia anisótropa (RAS, del inglés “*Reflectance Anisotropy Spectroscopy*”), con la cual es posible medir la estequiometría superficial entre átomos del grupo III y los del grupo V.<sup>8</sup> La técnica se basa en la medida de la anisotropía en la reflectancia óptica de una superficie a lo largo de dos ejes cristalográficos ortogonales, habitualmente las dos direcciones  $\langle 110 \rangle$  en superficies (001) de semiconductores III-V. En materiales cuyo comportamiento de volumen es isótropo, como es el caso de los semiconductores, esta anisotropía óptica procede de la superficie, y en concreto de la reorganización de los átomos de la superficie característica de cada reconstrucción superficial. El espectro medido mediante esta técnica nos permite así identificar las distintas reconstrucciones superficiales durante el crecimiento.<sup>9</sup> La anisotropía óptica observada en la señal de RD ( $R_{[110]} - R_{[1-10]}$ ) está asociada con diferentes absorciones dependiendo de la región espectral.<sup>10</sup> Para energías de fotón cercanas a 1.8 eV la señal de RD está relacionada con la absorción por los dímeros formados por los elementos del grupo III en la superficie (001) de un semiconductor.<sup>11</sup> De esta forma, si utilizamos un emisor de luz como el láser de He-Ne (emisión en 1.96 eV), las variaciones en la señal de RD corresponderán a las variaciones de dímeros de elemento III en la superficie durante el crecimiento.

El esquema del montaje experimental utilizado, desarrollado en el IMM con anterioridad, se muestra en la figura 3.5. La luz del láser He-Ne es linealmente polarizada a 45° respecto a las direcciones  $\langle 110 \rangle$ . Así, se mide con dos fotodiodos cada una de las polarizaciones en las direcciones [110] y [1-10], separadas con un prisma de Wollaston, de la luz láser reflejada en la muestra. La señal de estos fotodiodos se



**Figura 3.5** Esquema del montaje experimental utilizado para medir la señal de reflectancia diferencial a una energía de 1.96 eV (emisión del láser He-Ne).

introduce en un amplificador diferencial, obteniendo así la diferencia relativa de las señales. Los valores de la señal RD de superficies de semiconductores III-V son inferiores al 1% de la reflectancia total de la superficie, pero este montaje proporciona una relación señal-ruido excelente y no es necesario modular el haz incidente.

Gracias a la técnica de RD, con la que se tiene un gran control sobre la estequiometría de la superficie, se ha podido desarrollar un método de crecimiento capa a capa o bi-dimensional: epitaxia de haces moleculares de capas atómicas (ALMBE, del inglés “*Atomic Layer Molecular Beam Epitaxy*”).<sup>12</sup> En este método de crecimiento se sustituye el suministro continuo de los materiales, tanto del grupo III como del grupo V, por el suministro consecutivo de los mismos. De este modo, las distintas especies químicas llegan separadamente a la superficie del sustrato. En la práctica se mantiene constante el flujo del material del grupo III y se pulsa el flujo del material del grupo V, de tal manera que, al final del tiempo necesario para suministrar exactamente una monocapa del elemento del grupo III, se deposita la cantidad exacta del elemento del grupo V para obtener la monocapa. Esta modificación del modo de crecimiento por MBE permite obtener un crecimiento 2D en condiciones de temperatura del sustrato y/o crecimiento de sistemas con desacoplo de parámetro de red no accesibles por MBE convencional. Durante el crecimiento por ALMBE se miden las oscilaciones en la señal de RD relacionadas con la transición entre una superficie saturada en elemento del grupo III (cuando se interrumpe el flujo del elemento grupo V) hasta una superficie enriquecida en el elemento del grupo V (cuando se reanuda este flujo), y la amplitud de estas oscilaciones se relaciona con los niveles de saturación en cada uno de los elementos. Por lo tanto, mediante el control de la amplitud de las oscilaciones de la señal de RD se pueden comprobar y modificar a voluntad las condiciones para el crecimiento por ALMBE.

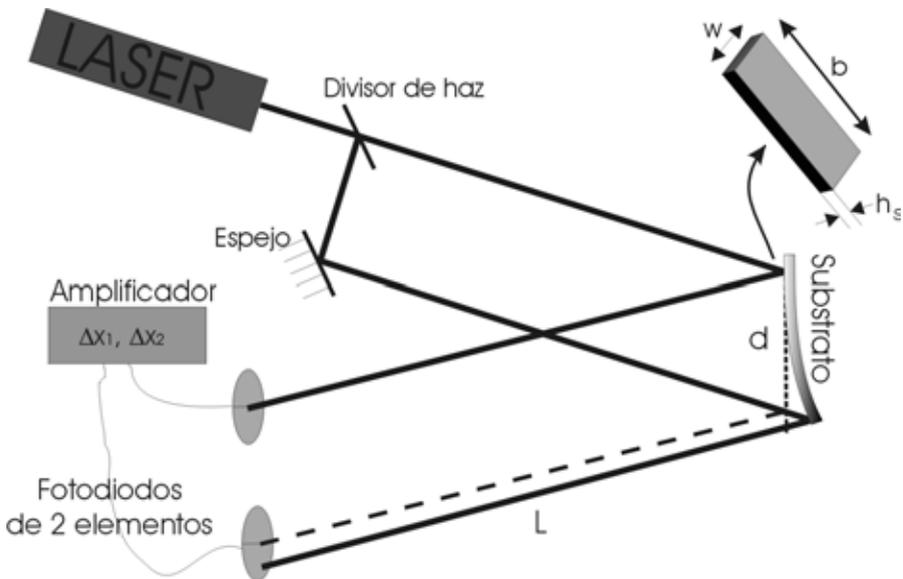
En este trabajo de tesis se ha utilizado la técnica RD para a) establecer las condiciones óptimas de crecimiento por ALMBE de la capa de InP de recubrimiento de los hilos cuánticos de InAs y b) determinar de forma unívoca las reconstrucciones superficiales de InAs(001) y InP (001).

### 3.2.3 Técnica de medida de la evolución de la tensión

Esta técnica está basada en la determinación de la tensión a que está sometido un material a partir de la curvatura que ésta le induce.<sup>13</sup> Con este método se pueden medir tanto las tensiones generadas durante la deposición de láminas delgadas sobre un sustrato, como las variaciones en la tensión superficial asociadas a cambios de reconstrucción superficial.<sup>13,14</sup> Los primeros en utilizar esta técnica durante el crecimiento de una heteroestructura fueron Schell-Sorokin y Tromp en 1990 para medir la evolución de la tensión al depositar SiGe sobre Si(001).<sup>15</sup> Posteriormente, también se utilizó durante el crecimiento de heteroestructuras semiconductoras III-V,<sup>16</sup> y en medidas de tensión superficial.<sup>17</sup>

En nuestro caso hemos utilizado un método óptico para medir el cambio de curvatura en el sustrato debido a la tensión, ya que es fácil de implementar *in situ* en el sistema de MBE. Se trata de medir la deflexión provocada en un haz láser incidiendo en la superficie de la muestra.<sup>15,17,18</sup> Es importante recordar que este método permite medir los cambios en la curvatura del sustrato, pero no la curvatura absoluta, de manera que nos permite obtener información acerca de las variaciones de la tensión, pero no de la tensión absoluta. Este método fue desarrollado en el IMM con anterioridad a este trabajo (ver ref. 5 y 17, y otras refs. incluidas en este trabajo). Dada la utilización extensiva de esta técnica en el presente trabajo de tesis, se describirá con cierto detalle en los párrafos siguientes.

En la figura 3.6 se muestra la configuración experimental que se ha utilizado



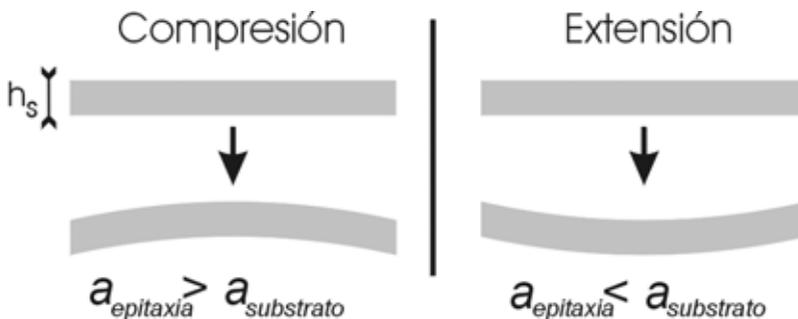
**Figura 3.6** Esquema del montaje experimental para la medida *in situ* de la tensión. El sustrato puede estar orientado en la dirección cristalina deseada [110] o [1-10].

para las medidas de tensión. El sustrato, cortado en forma de palanca, se coloca dentro de la cámara de crecimiento en su posición habitual pero sujeto únicamente por un extremo con un clip de molibdeno, de manera que el otro extremo se pueda mover libremente. El sustrato se ilumina con dos haces de luz láser paralelos en incidencia casi normal. El haz de luz reflejado sobre el extremo libre de la muestra sufrirá una deflexión si ésta se curva. Se utilizan dos haces, uno de referencia sobre el extremo fijo y otro sobre el extremo libre, para eliminar efectos debidos a vibraciones sobre las medidas de la deflexión. Para medir esta deflexión hemos utilizado dos fotodiodos de dos sectores con los que se registran las variaciones en la posición de los haces,  $Dx_1$  y  $Dx_2$ . Estas variaciones se relacionan con los cambios en la curvatura del sustrato mediante la siguiente relación geométrica:

$$D\left(\frac{1}{R}\right) = \left(\frac{Dx_1 - Dx_2}{L}\right) \frac{1}{2d}, \quad (3.1)$$

donde  $D(1/R)$  nos permite medir el cambio de radio de curvatura ( $R$ ) del sustrato,  $L$  la distancia entre el sustrato y los fotodiodos, y  $d$  la separación entre los haces de luz cuando inciden en la superficie de la muestra. Con este sistema se pueden detectar variaciones de curvatura con una sensibilidad de  $2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^{-1}$ .

Si se deposita una capa de un material con parámetro de red mayor que el del sustrato, esta capa sufre una tensión de compresión debido a la deformación de su parámetro de red, provocando en el sustrato un cambio de curvatura convexa, es decir  $D(1/R) > 0$ . Definimos como tensión de signo negativo a esta tensión de compresión que provoca cambios de curvatura en el sustrato  $D(1/R) > 0$ . Por otro lado, si el material que se deposita tiene un parámetro de red menor al del sustrato, la capa depositada sufre una tensión de extensión (o positiva) e inducirá una curvatura cóncava, midiendo así una  $D(1/R) < 0$ . En la figura 3.7 ilustramos estas definiciones de la tensión relacionadas con el sentido de los cambios de curvatura que provocan en el sustrato. En el caso de compresión, ya que los átomos o moléculas de la capa epi-



**Figura 3.7** Relación entre el tipo de tensión (compresión ó negativa, extensión o positiva) de una capa tensada de espesor  $h$  y el signo del cambio de curvatura inducida en el sustrato. En el caso de una capa tensada en compresión aparece en el sustrato un cambio de curvatura convexo, y cóncavo cuando el cambio de curvatura del sustrato se debe al crecimiento de una capa tensada en extensión.

taxial crecen con un parámetro de red más pequeño que el suyo, éstos “empujan” a los átomos o moléculas del sustrato provocando un cambio de la curvatura convexo. En el caso contrario (extensión) sería lo mismo pero en lugar de “empujar” los átomos o moléculas de la capa epitaxial “tiran” de los átomos del sustrato, provocando así un cambio de curvatura cóncavo. Para la situación en que se midiera la tensión superficial las definiciones son las mismas dependiendo de la curvatura del sustrato.

La ecuación que vamos a utilizar para calcular la tensión en la lámina delgada ( $\mathbf{s}$ ), en relación con la curvatura, es la formulada para contener su carácter biaxial.<sup>13,14,19</sup>

$$\left(\frac{1}{R}\right) = -\frac{6(1-\nu_s)sh}{Y_s h_s^2}, \quad (3.2)$$

donde  $h$  es el espesor de la película delgada depositada encima del sustrato y  $h_s$ ,  $Y_s$ ,  $\nu_s$  el espesor, el módulo de Young y el módulo de Poisson del sustrato, respectivamente. La ecuación (3.2) será válida si se verifican las siguientes condiciones:<sup>20,21</sup>

- a) Los espesores de la lámina ( $h$ ) y del sustrato ( $h_s$ ) son uniformes y mucho menores que las dimensiones laterales ( $h_s$ ,  $h \ll w$ ,  $b$  en las figuras 3.6 y 3.7);
- b) El espesor de la lámina depositada es mucho menor que el espesor del sustrato ( $h \ll h_s$ );
- c) La tensión en la película delgada no tiene componentes en la dirección perpendicular al plano de la intercara entre la lámina y el sustrato;
- d) El material del sustrato es homogéneo, isótropo y linealmente elástico, y el de la película delgada es isótropo;
- e) Los efectos de borde son despreciables y todas las propiedades físicas son homogéneas en el plano paralelo a la intercara;
- f) Las deformaciones y rotaciones son infinitesimalmente pequeñas, de manera que nos encontramos en el régimen elástico tanto para la película delgada como para el sustrato;
- g) El sustrato no está constreñido para curvarse en ninguna de las dos direcciones.

Estas condiciones se pueden cumplir en nuestros experimentos con superficies (001) de semiconductores III-V con errores relativamente pequeños,<sup>21</sup> a excepción de la condición d). Los materiales del sustrato y de la lámina delgada no son isótropos puesto que son mono-cristales y poseen anisotropía cristalina. Por tanto se debe modificar la ecuación (3.2) para tener en cuenta la orientación cristalográfica de la intercara y las constantes elásticas del cristal en la dirección en la que se mide la curvatura.<sup>13,14</sup> Así, habría que utilizar la constante elástica adecuada cuando la lámina está sometida a una tensión biaxial isótropa en el plano de la intercara, el módulo biaxial:<sup>22</sup>

$$\frac{Y_S}{(1-\nu_S)} \equiv M_S = c_{11} + c_{12} - 2\frac{c_{12}^2}{c_{11}}, \quad (3.3)$$

donde  $c_{ij}$  son las constantes elásticas del sustrato correspondiente. Al reformular la ecuación (3.2) para obtener una expresión para calcular las tensiones uniaxiales a lo largo de las direcciones de interés [110] y [1-10] se obtiene:

$$\left(\frac{1}{R}\right) = -\frac{6sh}{h_S^2} \frac{M_S + 2c_{44}}{4M_S c_{44}}. \quad (3.4)$$

En los materiales que estudiamos  $c_{44}$  es aproximadamente la mitad de  $M_S$ , por lo que se comete un error inferior al 2 % al utilizar la ecuación (3.2) para calcular las tensiones uniaxiales a lo largo de las direcciones [110] y [1-10]. Además, si la diferencia entre las tensiones a lo largo de ambas direcciones llegase a ser de un 30%, se cometería un error inferior al 2 % si se utiliza la misma ecuación.<sup>19</sup>

Según la última condición (g), el sustrato ha de poder curvarse libremente en ambas direcciones, pero según nuestro sistema de medida (ver figura 3.6) el sustrato cortado en forma de palanca se sujeta por un extremo. De esta forma, el sustrato sólo puede curvarse libremente a lo largo de su eje largo. En cuanto a la dirección perpendicular, si la relación entre el eje largo de la palanca  $b$  y el eje corto  $w$  es superior a 3 ( $b > 3w$ ), la deformación transversal no influye en la curvatura a lo largo del eje largo y la ecuación (3.2) es válida, aunque el movimiento en la dirección del eje corto esté ligeramente restringido por la sujeción.<sup>13,20</sup>

Para los experimentos donde se estudia en tiempo real la deposición de láminas delgadas de otro material sobre el sustrato, es decir, un incremento del espesor de la lámina delgada  $dh$  en el instante  $t + dt$ , se define la magnitud tensión acumulada,  $\mathbf{Ss}$ .<sup>23</sup>

$$\mathbf{Ss}[h(t)] = \int_0^{h(t)} \mathbf{s}(z) dz, \quad (3.5)$$

con unidades de  $\text{Nm}^{-1}$ . En este término se incluyen tanto el aumento de tensión con el espesor creciente como los procesos de relajación.

La relación entre la tensión superficial,  $t_s$ , y la curvatura que produce en el sustrato, es análoga a la ecuación (3.2), pero sustituyendo  $sh$  por  $t_s$ . Aquí también hay que tener en cuenta las mismas consideraciones que para el caso de la tensión en la lámina delgada, y son válidas las mismas correcciones. La tensión superficial tiene dimensiones de fuerza por unidad de longitud ( $\text{Nm}^{-1}$ ). Así, en la medida de un cambio de curvatura en el sustrato con el método experimental que hemos representado en la figura 3.6, y descrito por la ecuación (3.1), tendremos la contribución de  $\mathbf{Ss}$  y  $t_s$ . De esta manera, el resultado de la medida será:

$$\mathbf{D}(\mathbf{Ss}) + \mathbf{D}(t_s) = \left(\frac{\mathbf{D}x_1 - \mathbf{D}x_2}{L}\right) \frac{M_S h_S^2}{12d}. \quad (3.6)$$

Si el estudio se realiza sobre los cambios en la superficie de un sustrato sin que crezca ninguna lámina delgada de otro material con distinto parámetro de red, las medidas de cambio de curvatura estarán relacionadas con el cambio de tensión superficial. Pero si se realiza el estudio sobre el crecimiento de una heteroestructura con diferente parámetro de red tendremos contribución de los dos términos: tensión acumulada y cambio en la tensión superficial.

### 3.3 Técnicas de caracterización *ex situ*

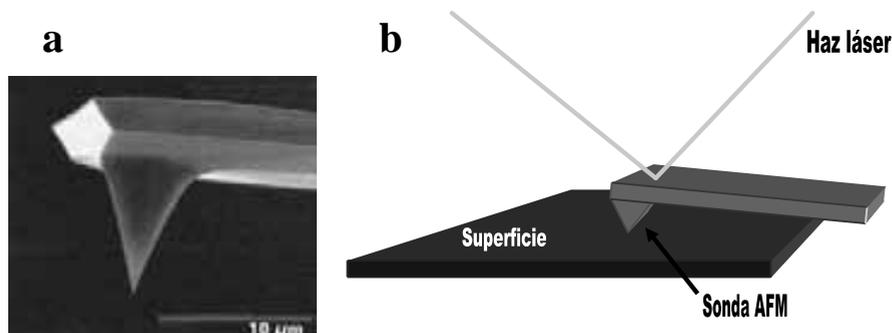
En este punto se van a describir las técnicas que se han empleado para la caracterización de la morfología y de las propiedades ópticas de las muestras ya fabricadas y fuera del sistema MBE. Para obtener una imagen de la morfología de la superficie de la muestra se utiliza un microscopio de fuerzas atómicas (AFM, del inglés “*Atomic Force Microscope*”). Esta técnica, muy utilizada en el IMM, proporciona información muy útil como realimentación de los procesos de crecimiento. Otra técnica que es muy utilizada para conocer la calidad estructural de las muestras, sobre todo cuando se fabrican heteroestructuras de múltiples capas, es la difracción por rayos X. Para poder obtener información de la morfología de capas de nanoestructuras enterradas, no accesibles con el AFM, se utiliza el microscopio por transmisión de electrones (TEM, del inglés “*Transmission Electron Microscope*”). Las técnicas de caracterización óptica que se han empleado en esta tesis son fotoluminiscencia (PL, del inglés “*Photoluminescence*”) y fotoluminiscencia resuelta en tiempo (TRPL, del inglés “*Time Resolved Photoluminescence*”).

#### 3.3.1 Microscopio de fuerzas atómicas (AFM)

Esta técnica nos permite la obtención de imágenes topográficas de materiales de todo tipo (metales, aislantes, semiconductores, materiales rígidos, blandos, biológicos...) con una alta resolución. El principio de funcionamiento de este microscopio consiste en la medida de la deflexión de un haz láser que incide y se refleja sobre una micro-palanca metalizada que se curva al interactuar con la superficie. Este microscopio consta de tres partes principales:

- a) Sonda del microscopio, que corresponde a la micro-palanca (con una anchura del orden de una micra), en cuyo extremo se fija una punta normalmente cónica [la verdadera sonda, ver figura 3.8(a)] que experimentará fuerzas de interacción.
- b) Mesa de desplazamiento, que consiste en un desplazador XYZ grueso (manual o con accionadores DC) y uno fino de tipo piezoeléctrico. El movimiento Z sirve para realizar la aproximación de la punta a la superficie y el XY para realizar el barrido sobre la superficie.
- c) Electrónica de control e interfaz con el ordenador.

La medida de la morfología de la superficie es posible por la interacción atractiva dependiente de la distancia entre ésta y la punta o sonda.<sup>24</sup> Cuanto mayor sea ésta, mayor será la deflexión que se producirá en la micro-palanca. Para medir



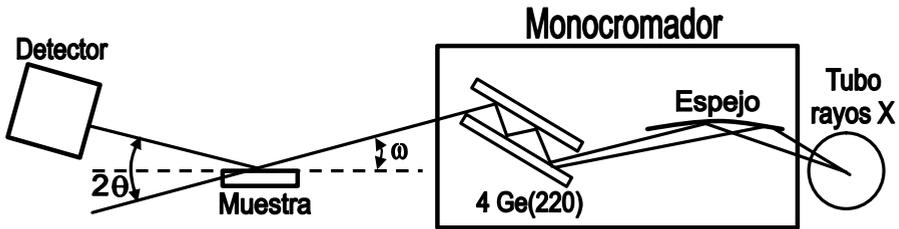
**Figura 3.8** (a) Detalle de la punta en la micro-palanca, cuyo radio nominal es de unos 20 nm. (b) Esquema del funcionamiento de medida de la deflexión de la micro-palanca en el AFM.

esta deflexión se hace incidir un haz láser sobre la cara superior de la micro-palanca y el cambio de dirección que sufre el haz reflejado se detecta con un fotodiodo de cuatro segmentos. En la figura 3.8b se muestra de forma esquemática su funcionamiento. El modo de trabajo que se ha utilizado en las medidas de este trabajo es el modo contacto. Este modo consiste en establecer un valor determinado de fuerza de interacción, lo que corresponde a una distancia fija entre la sonda y la superficie de la muestra. Este valor se mantiene constante durante la medida. Cuando se desplaza la sonda sobre la superficie mediante el piezoeléctrico, para cada punto del barrido, un sistema de realimentación electrónico mantiene constante la distancia punta-muestra, esto es, la fuerza de interacción entre la punta y la muestra. Así, a partir de la señal de desplazamiento vertical del piezoeléctrico se reconstruye el perfil de la superficie. Con este tipo de microscopio se puede obtener un mapa de la topografía de la superficie con una resolución atómica (ésta dependerá de las dimensiones y propiedades mecánicas de la punta).

Las imágenes topográficas de las muestras estudiadas en esta tesis fueron obtenidas con un AFM desarrollado en el IMM utilizando puntas y una electrónica de control comerciales.

### 3.3.2 Difracción por rayos X

La técnica de difracción por rayos X es utilizada para estudiar de manera no destructiva la estructura cristalina de los materiales. Esta técnica proporciona información de la composición de las distintas capas o su espesor, y de su estado de relajación.<sup>25</sup> Para ello es necesario determinar el parámetro de red en la dirección perpendicular y paralela al plano de la intercara de la heteroestructura.<sup>26</sup> Es posible que la capa epitaxial esté inclinada con respecto al sustrato, y para poder eliminar la contribución angular de esta inclinación a la distancia angular entre los picos de difracción de la capa y el sustrato es preciso medir cada reflexión en dos ángulos acimutales opuestos.<sup>27</sup> El diagrama de difracción de rayos X de una muestra depende de factores tales como la estructura cristalina de los materiales implicados, el tipo de material, los espesores de las distintas capas y la forma de acoplamiento entre ellas.



**Figura 3.9** Esquema del difractor de rayos X: Philips Xpert MRD.

Estos parámetros se obtienen al ajustar, eventualmente, el diagrama de difracción experimental con una el diagrama simulado mediante un modelo en teoría dinámica de difracción.

La caracterización mediante difracción de rayos X se ha utilizado en esta tesis para estudiar las muestras que contienen varias capas de hilos cuánticos InAs/InP. Se ha utilizado el difractor de alta resolución del IMM: Philips Xpert MRD de cuatro círculos con tubo de ánodo de cobre. Como óptica primaria se ha utilizado un monocromador de cuatro cristales de Ge (220) que produce una divergencia angular del haz incidente de  $15''$ , y en el detector no se ha colocado ninguna rendija, de modo que su apertura angular es de  $3.5^\circ$ . En la figura 3.9 se muestra el esquema del difractor de rayos X utilizado en el Instituto de Microelectrónica de Madrid. El análisis de los espectros de difracción medidos se ha realizado mediante un programa de simulación dinámica con el que se tiene un error del 0.5 % en la determinación de la composición de las capas depositadas. También se han realizado medidas de difracción de rayos X en incidencia rasante en el ESRF (siglas del inglés, “*European Synchrotron Radiation Facility*”) de Grenoble (Francia) con la colaboración del Dr. Ángel Mazuelas.

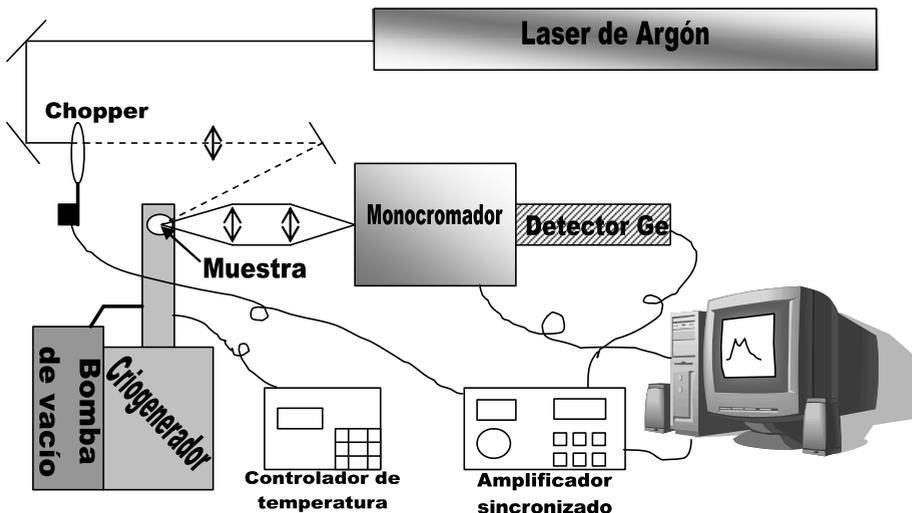
### 3.3.3 Microscopía por transmisión de electrones (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) se basa en la interacción entre un haz de electrones y una fina capa de material que este haz cruza. Es necesario un complejo procedimiento de adelgazamiento mecánico y por bombardeo iónico de la muestra para permitir que los electrones atraviesen la muestra y puedan después ser analizados. La calidad de las imágenes obtenidas depende mucho de este trabajo de adelgazamiento. Después de atravesar la muestra (objeto), los haces de electrones se concentran por una lente objetivo. La técnica TEM permite formar la imagen a partir del plano focal (método de difracción) o a partir del plano imagen (método imagen). Se utiliza un sistema de lentes para hacer ampliaciones variables. La imagen formada a partir del plano focal permite observar el diagrama de difracción y de acceder así a la información de la red recíproca. La imagen obtenida en el plano de observación en la salida del objetivo está relacionada con la probabilidad de paso de los electrones, convolucionada con la función de transferencia del microscopio. La imagen obtenida depende de los fenómenos de difusión y absorción electrónica su-

fridos sobre todo el espesor de la muestra. El contraste de la imagen no es fácilmente utilizable, por ello se refuerza haciendo interferencia de varios haces difractados y/o transmitidos para obtener un contraste de fase. Para el contraste de difracción se selecciona un único haz difractado (imagen en campo oscuro) o transmitido (imagen en campo claro). El cristal que debe estudiarse se orienta de forma que se tenga una única mancha difractada exactamente en las condiciones de Bragg. El contraste de difracción procede de las inhomogeneidades de la materia. Éstas tienen principalmente dos orígenes: la naturaleza química de los átomos (numero atómico  $Z$ ) y las deformaciones de los planos (campos de tensiones). Las imágenes de TEM presentadas en este trabajo fueron obtenidas por el Dr. Sergio I. Molina y colaboradores en el Departamento de Ciencia de los Materiales e I. M. y Q. I. de la Universidad de Cádiz. Se utilizaron los siguientes microscopios de transmisión de electrones: JEOL 1200-EX (a 120 kV), y para las imágenes de alta resolución los microscopios JEOL 4000-EX y JEOL 2010F funcionando a 400 y 200 kV, respectivamente.

### 3.3.4 Fotoluminiscencia (PL)

El experimento de fotoluminiscencia consiste en medir la emisión de luz de la muestra tras excitarla con un fuente luminosa, normalmente un láser. La excitación se realiza a energías superiores a los niveles presentes en la muestra. Así, los pares electrón- hueco fotogenerados se recombinarán radiativamente en estos niveles tras la relajación de su energía cinética mediante la emisión de fonones. La señal de PL nos puede dar cierta información de la estructura de niveles existente en la muestra. Hay que tener en cuenta que la información obtenida en este tipo de medida procede de una profundidad de aproximadamente la longitud de absorción de la luz de excitación, puesto que únicamente en esta zona se generan pares electrón-hueco.



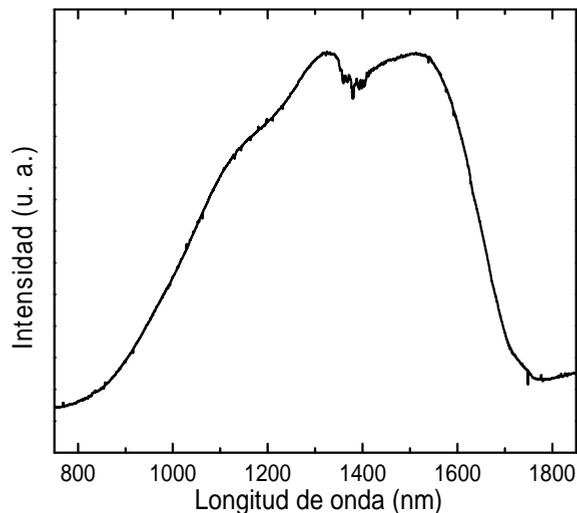
**Figura 3.10** Montaje experimental para la realización de las medidas de fotoluminiscencia.

Las medidas de PL de las muestras fueron obtenidas utilizando como excitación la línea de 514,5 nm de un láser de Argón. Este haz de excitación se modula con un modulador óptico o *chopper* a una cierta frecuencia, que se introduce como referencia en el amplificador síncrono o *lock-in*. La muestra se coloca en un criostato con un circuito cerrado de Helio conectado a una bomba de vacío, con el que se puede bajar la temperatura hasta casi los 10 K. Para las medidas en función de la temperatura se dispone de un calentador y una resistencia de platino Pt-100, dentro del criostato, conectados a un controlador externo. El haz de excitación se focaliza en la superficie de la muestra con una lente. La luz emitida se recoge con un sistema de dos lentes llevándola a un monocromador con una distancia focal de 220 mm. Para la detección se han utilizado un detector de Ge y un fotodiodo de InGaAs extendido.

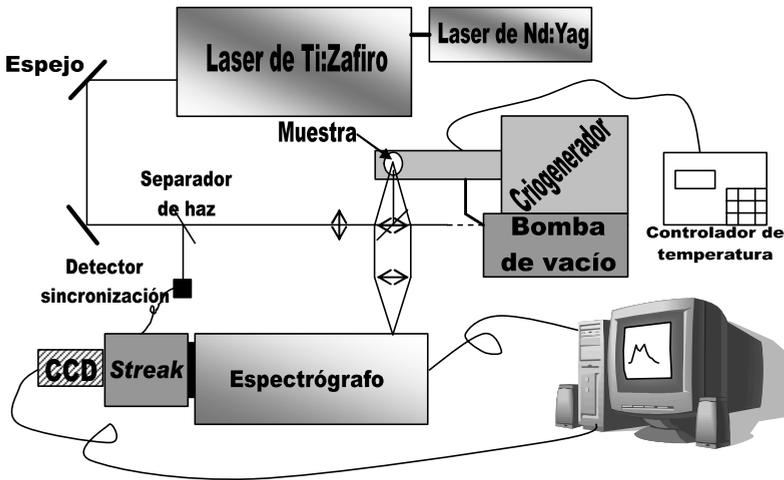
El detector de Ge consiste en un fotomultiplicador formado por un cristal de germanio en el que se aplica un alto voltaje. El cristal de germanio está montado en vacío dentro de un criostato y es refrigerado con nitrógeno líquido. Este detector tiene una gran sensibilidad pero el rango espectral de detección está entre las longitudes de onda 800 y 1700 nm.

El fotodiodo de InGaAs está montado sobre un dispositivo *Peltier* para bajar su temperatura respecto a la ambiente y así aumentar su eficiencia. Este detector tiene menor sensibilidad que el anterior fotomultiplicador de Ge, pero ganamos en rango espectral de detección ya que con este detector se puede llegar hasta una longitud de onda de 2.4  $\mu\text{m}$ .

La señal del detector utilizado y colocado a la salida del monocromador se introduce en el amplificador síncrono, con el que se comunica el ordenador a través de



**Figura 3.11** Curva de respuesta del sistema de medida de la PL al utilizar el detector de Ge sin el polarizador lineal.



**Figura 3.12** Montaje experimental para las medidas de fotoluminiscencia resuelta en tiempo.

un puerto GPIB. El ordenador también se comunica con el monocromador para accionar los barridos en longitud de onda. El esquema del montaje experimental puede verse en la figura 3.10. Con este montaje se realizan medidas de los espectros de PL en función de la temperatura, de la potencia de excitación y de la polarización. Para variar la potencia de excitación se colocan filtros neutros a la salida del láser de Argón. Para realizar las medidas en función de la polarización se coloca un polarizador lineal a la entrada del monocromador. Estas medidas se realizan orientando el polarizador lineal en las dos direcciones cristalográficas principales [110] y [1-10] de los substratos utilizados, cuya superficie es la (001), sucesivamente. Para que el sistema experimental sea invariante en cuanto a su eficiencia, se colocan las muestras dentro del criostato de forma que la dirección [1-10] forme 45° con la vertical, que marca la disposición de la red de difracción en el monocromador.

Un aspecto a tener en cuenta en la interpretación de los resultados de un experimento de fotoluminiscencia es el hecho de que el espectro registrado es la convolución de la señal procedente de la muestra y la respuesta del sistema (transmitancia del sistema experimental sin la muestra y curva de respuesta del detector). Aunque en ocasiones se puede considerar que la respuesta del sistema es esencialmente plana, no es así cuando la luminiscencia se extiende en un rango de longitudes de onda amplio. Para tener en cuenta este hecho y eliminar su aportación a la señal medida, todos los espectros obtenidos han sido divididos por la curva experimental de respuesta del sistema para cada caso. Estas curvas han sido medidas utilizando una lámpara halógena de cuarzo-tungsteno (como ejemplo, en la figura 3.11 se muestra la curva correspondiente al utilizar el detector de Ge y sin colocar el polarizador), con el sistema experimental en las mismas condiciones de medida pero sin muestra. La propia lámpara tiene una dependencia espectral en el rango de interés, pero ésta es muy

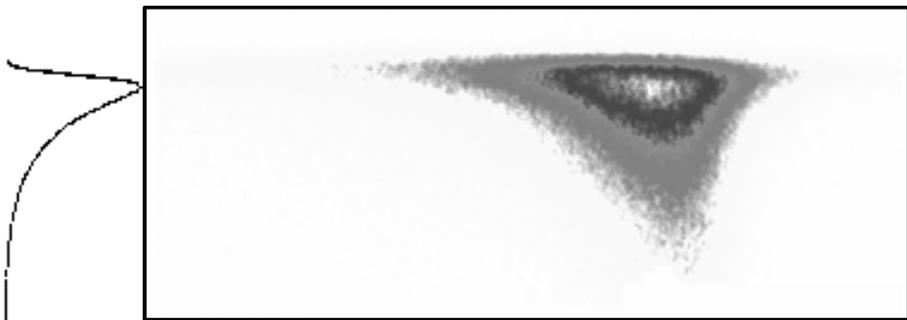
suave y mucho menor que la de los elementos que se pretende corregir, lo que justifica el método empleado para la corrección de los espectros de PL en cada muestra.

### 3.3.5 Fotoluminiscencia resuelta en tiempo (TRPL)

El experimento de fotoluminiscencia resuelta en tiempo es similar al de fotoluminiscencia pero utilizando una fuente luminosa pulsada como excitación y detectando la evolución temporal de la señal sincronizada a la frecuencia de la fuente de excitación. A partir de estas medidas se puede obtener una información más completa de la dinámica de los portadores en la muestra, ya que se pueden obtener los tiempos de vida radiativo, no-radiativo y los tiempos de transición entre los niveles.

Para los experimentos de TRPL la excitación de la muestra se realizó con un láser sintonizable de Ti:Zafiro (Mira 900D, Coherent) que es bombeado por un láser de Nd:YAG doblado (Verdi, Coherent). Se trabaja con el láser pulsado en el rango de picosegundos, así se tienen pulsos de unos 2 ps de anchura con una frecuencia de repetición de 76 MHz. La longitud de onda de excitación fue siempre 730 nm en todos los experimentos presentados en este trabajo, ya que es suficiente para generar pares electrón-hueco en el sustrato de todas las muestras (InP). La señal de PL se dispersa por un espectrógrafo de 0.5 m de longitud focal (Chromex) y detectada con una cámara *Streak* que utiliza un fotocátodo refrigerado de tipo S1 (Hamamatsu C5680). La muestra, al igual que en los experimentos de PL, se coloca dentro de un criostato con un circuito cerrado de Helio. El montaje puede verse en la figura 3.12.

El principio físico de funcionamiento de la cámara *Streak* está basado en el principio Schmier,<sup>28</sup> también conocido como principio “Streak”. Éste consiste en la conversión de coordenadas temporales de una señal en correspondientes coordenadas espaciales. Este mismo principio es el que se utiliza en los osciloscopios. En la cámara *Streak* utilizada en este trabajo, la luz dispersada por el espectrógrafo se enfoca sobre la superficie del fotocátodo de la cámara, produciendo electrones que siguen la



**Figura 3.13** Imagen de la emisión de fotoluminiscencia del excitón de CdTe obtenida con el sistema de medida de TRPL. El eje horizontal de la imagen corresponde a las longitudes de onda, el eje vertical es el eje temporal de arriba abajo (a la izquierda puede verse un perfil vertical extraído de la imagen). La intensidad de la señal se registra con el color de cada píxel de la imagen. En esta imagen se han invertido los colores para una mejor visualización en escala de grises.

misma señal temporal que la PL. Estos electrones se aceleran con un alto voltaje y con una óptica apropiada para llevarlos hacia una pantalla luminiscente. Antes de impactar sobre la pantalla luminiscente son deflectados verticalmente mediante dos placas entre las que se aplica una rampa de voltaje sincronizada con la frecuencia de pulsos del láser de Ti:Zafiro. De esta forma, la distribución espacial sobre la pantalla refleja la distribución temporal de la señal. La luz de la pantalla se detecta con una cámara CCD de silicio de 1280x1024 píxeles (Hamamatsu) que envía las imágenes al ordenador. De esta forma se obtienen imágenes de alta resolución en las que el eje vertical corresponde al eje de tiempo, y el eje horizontal al eje de la longitud de onda, ya que la imagen a la entrada de la cámara *Streak* es la dispersada por el espectrógrafo. En la figura 3.13 podemos ver un ejemplo de una imagen obtenida con este sistema. De imágenes como ésta se extraerán perfiles verticales a la longitud de onda de detección deseada, que representan los transitorios de PL a analizar. Este análisis se realiza con un programa que permite ajustar los transitorios a un decaimiento mono- o bi-exponencial, teniendo en cuenta, además, la convolución con la respuesta temporal del sistema. La respuesta del sistema se obtiene midiendo el transitorio del pulso láser, cuya anchura a media altura corresponde aproximadamente a la resolución temporal del sistema.

La ventana de tiempos más ancha es de 2 ns, para la que disponemos de una resolución temporal de unos 40 ps. Dependiendo de la situación se medirá en esta ventana de tiempos o en otra menor (hasta unos 500 ps). También habrá situaciones, para transitorios largos, en las que habrá que registrar dos o más ventanas de 2 ns consecutivas en tiempo. Esto se consigue cambiando la fase de la rampa de voltaje utilizada para deflectar los electrones en la cámara *Streak* (caja de condensadores).

Hay que destacar que la sensibilidad de detección del fotocátodo de la cámara *Streak* es muy baja para longitudes de onda por encima de 1.2  $\mu\text{m}$ . Esto limitará, como veremos, el estudio de TRPL de la cantidad total de muestras y de la banda espectral completa de algunas de ellas.

## Bibliografía

- <sup>1</sup> R. F. C. Farrow, *Molecular Beam Epitaxy: applications to Key Materials* (Noyes Publications, New Jersey, EE. UU. (1995).
- <sup>2</sup> A.Y. Cho and J.R. Arthur. *Molecular Beam Epitaxy*. Prog. Solid State Chem. 10 (1975) 157-191.
- <sup>3</sup> K.G. Günther. *Aufdampfschichten aus halbleitenden III-V-Verbindungen*. Z. Naturforsch. 13a (1958) 1081-1089.
- <sup>4</sup> C. T. Foxon, and B. A. Joyce, *Interaction kinetics of As<sub>2</sub> and Ga on {100} GaAs surfaces*, Surf. Sci. **64**, 293 (1977).
- <sup>5</sup> M. U. González, *Caracterización in situ de la morfología y los procesos de relajación durante el crecimiento mediante epitaxia por haces moleculares de heteroestructuras de semiconductores III-V* (Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Complutense de Madrid, 2002).

- 
- <sup>6</sup> M. G. Lagally, D. E. Savage y H. G. Tringides, *Diffraction from disordered surface: an overview*, en *Reflection High Energy Electron Diffraction and Reflection Electron Imaging of Surfaces* (P. K. Larsen y D. J. Dobson, eds., NATO ASI Series B **188**, p. 139, Plenum Press, Nueva York, 1988).
- <sup>7</sup> J. M. Van Hove, C. S. Lent, P. R. Pukite, and P. I. Cohen, *Damped oscillations in reflection high energy electron diffraction during GaAs MBE*, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1**, 741 (1983).  
J. H. Neave, B. A. Joyce, P. J. Dobson y N. Norton, *Dynamics of Film Growth of GaAs by MBE from RHEED Observations*, *Appl. Phys. A* **31**, 1 (1993).
- <sup>8</sup> D. E. Aspnes y A. A. Studna, *Anisotropies in the Above-Band-Gap Optical Spectra of Cubic Semiconductors*, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 1956 (1985).  
D. E. Aspnes, J. P. Harbison, A. A. Studna y L. T. Florez, *Optical reflectance and electron diffraction studies of molecular-beam-epitaxy growth transients on GaAs(001)*, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1687 (1987).
- <sup>9</sup> I. Kamiya, D. E. Aspnes, L. T. Florez y J. P. Harbison, *Reflectance-difference spectroscopy of (001) GaAs surfaces in ultrahigh vacuum*, *Phys. Rev. B* **46**, 15894 (1992).
- <sup>10</sup> D. E. Aspnes, Y. C. Chang, A. A. Studna, L. T. Florez, H. H. Farrell y J. P. Harbison, *Direct optical measurement of surface dielectric responses: Interrupted growth on (001) GaAs*, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 192 (1990).
- <sup>11</sup> P. A. Postigo, T. Utzmeier, G. Armelles y F. Briones, *A new in situ III-V surface characterization technique: chemical modulation spectroscopy*, *J. Cryst. Growth* **175-176**, 298 (1997).
- <sup>12</sup> F. Briones, L. González y A. Ruiz, *Atomic layer molecular beam epitaxy (ALMBE) of III-V compounds: growth modes and applications*, *Appl. Phys. A* **49**, 729 (1989).  
F. Briones y A. Ruiz, *Atomic layer molecular beam epitaxy (ALMBE): growth kinetics and applications*, *J. Cryst. Growth* **111**, 194 (1991).
- <sup>13</sup> H. Ibach, *The role of surface stress in reconstruction, epitaxial growth and stabilization of mesoscopic structures*, *Surf. Sci. Rep.* **29**, 193 (1997).
- <sup>14</sup> R. Koch, *The intrinsic stress of polycrystalline and epitaxial thin metal films*, *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, 9519 (1994).
- <sup>15</sup> A. J. Schell-Sorokin y R. M. Tromp, *Mechanical stresses in (sub)monolayer epitaxial films*, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1039 (1990).
- <sup>16</sup> S. Hearne, E. Chason, J. Han, J. A. Floro, J. Figiel, J. Hunter, H. Amano y I. S. T. Tsong, *Stress evolution during metalorganic chemical vapor deposition of GaN*, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 356 (1999).  
J. M. García, J. P. Silveira y F. Briones, *Strain relaxation and segregation effects during self-assembled InAs quantum dots formation on GaAs(001)*, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 409 (2000).  
J. M. García, L. González, M. U. González, J. P. Silveira, Y. González y F. Briones, *InAs/InP(001) quantum wire formation due to anisotropic stress relaxation: in situ stress measurements*, *J. Cryst. Growth* **227-228**, 975 (2001).  
M. U. González, Y. González, L. González, M. Calleja, J. P. Silveira, J. M. García y F. Briones, *A growth method to obtain flat and relaxed In<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>As on GaAs (001) developed through in situ monitoring of surface topography and stress evolution*, *J. Cryst. Growth* **227-228**, 36 (2001).

- J. P. Silveira, J. M. García y F. Briones, *Limited In incorporation during pseudomorphic InAs/GaAs growth and quantum dot formation observed by in situ stress measurements*, Appl. Surf. Sci. **188**, 75 (2002).
- <sup>17</sup> J. P. Silveira y F. Briones, *In situ observation of reconstruction related surface stress during molecular beam epitaxy (MBE) growth of III-V compounds*, J. Cryst. Growth **201-202**, 113 (1999).
- M. U. González, J. M. García, L. González, J. P. Silveira, Y. González, J. D. Gómez y F. Briones, *In situ measurements of As/P exchange during InAs/InP(001) quantum wires growth*, Appl. Surf. Sci. **188**, 188 (2002).
- <sup>18</sup> J. A. Floro, E. Chason, S. R. Lee, R. D. Twisten, R. Q. Hwang y L. B. Freund, *Real-Time Stress Evolution During  $Si_{1-x}Ge_x$  Heteroepitaxy: Dislocations, Islanding, and Segregation*, J. Electron. Mater. **26**, 969 (1997).
- <sup>19</sup> K. Röhl, *Analysis of stress and strain distribution in thin films and substrates*, J. Appl. Phys. **47**, 3224 (1976).
- <sup>20</sup> F. J. von Preissig, *Applicability of the classical curvature-stress relation for thin films on plate substrates*, J. Appl. Phys. **66**, 4262 (1989).
- G. Moulard, G. Contoux, G. Motyl, G. Gardet y M. Courbon, *Improvement of the cantilever beam technique for stress measurement during the physical vapor deposition process*, J. Vac. Sci. Technol. A **16**, 736 (1998).
- <sup>21</sup> L. B. Freund, J. A. Floro y E. Chason, *Extensions of the Stoney formula for substrate curvature to configurations with thin substrates or large deformations*, Appl. Phys. Lett. **74**, 1987 (1999).
- <sup>22</sup> D. J. Dunstan, *Strain and strain relaxation in semiconductors*, J. Mater. Sci.: Mater. Electron. **8**, 337 (1997).
- <sup>23</sup> C. A. Volkert, *Stress and plastic flow in silicon during amorphization by ion bombardment*, J. Appl. Phys. **70**, 3521 (1991).
- <sup>24</sup> G. Binnig, C. F. Quate y Ch. Gerber, *Atomic Force Microscope*, Phys. Rev. Lett. **56**, 930 (1986).
- D. Sarid, *Scanning force microscopy: with applications to electric, magnetic and atomic forces*, (Oxford University Press, cop. New York [etc.], 1994).
- <sup>25</sup> D. K. Bowen y B. K. Tanner, *High Resolution X-ray Diffractometry and Topography*, (Taylor & Francis Ltd, London, 1998).
- <sup>26</sup> A. T. Macrander, G. P. Schwartz y G. J. Gualtieri, *X-ray and Raman characterization of AlSb/GaSb strained layer superlattices and quasiperiodic Fibonacci lattices*, J. Appl. Phys. **64**, 6733 (1998).
- <sup>27</sup> A. M. Mazuelas, *Caracterización por difracción de rayos X de heteroestructuras de semiconductores III-V. Aplicación al diseño de superredes tensadas para epitaxia de GaAs/Si* (Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Complutense de Madrid, 1992).
- <sup>28</sup> J. Herrmann y B. Wilhelmi, *Laser für ultrakurze Lichtimpulse*, Physik Verlag, Altenburg (1984).

## 4 Superficies (001) de InAs e InP

En este capítulo se presentan resultados de medidas *in situ* de los cambios de tensión superficial producidos por los cambios de reconstrucción de las superficies (001) de InAs e InP en las condiciones de trabajo típicas de crecimiento MBE. Hasta el presente trabajo, no se habían obtenido resultados experimentales que permitiesen determinar de forma cuantitativa los cambios de tensión superficial asociados a las diferentes reconstrucciones superficiales en semiconductores III-V.

También se presentan medidas de la tensión acumulada en función de la temperatura del sustrato en capas de InAs expuestas a un flujo de  $P_2$ . Esta tensión acumulada será debida a los procesos de intercambio P/As. Como veremos, el fenómeno de intercambio entre átomos de elemento V está directamente relacionado con la composición química de la superficie y, por tanto, con su reconstrucción superficial. La información extraída de estos resultados nos será útil para la comprensión de resultados posteriores referentes a la formación de los hilos cuánticos de InAs/InP

El estudio de las variaciones de la tensión superficial debido a los cambios de la reconstrucción de superficies (001) de InAs e InP tiene importantes consecuencias para el crecimiento de nanoestructuras InAs/InP. Para ello, hay que identificar los diferentes tipos de reconstrucción. Las técnicas más comunes para la detección e identificación de tales reconstrucciones superficiales son el RHEED y el RDS (apartados 3.2.1 y 3.2.2). Así que se han realizado experimentos de RD y RHEED en paralelo a las medidas *in situ* de tensión superficial para dicha identificación.

La tensión superficial o la de intercara entre dos materiales, al igual que la energía superficial o la de intercara, son cantidades termodinámicas importantes que tiene una influencia determinante en el modo de crecimiento, en la calidad de la intercara, en el espesor crítico para la relajación y en otros procesos relacionados con el crecimiento hetero-epitaxial. Mientras aun no es posible una medida absoluta de la

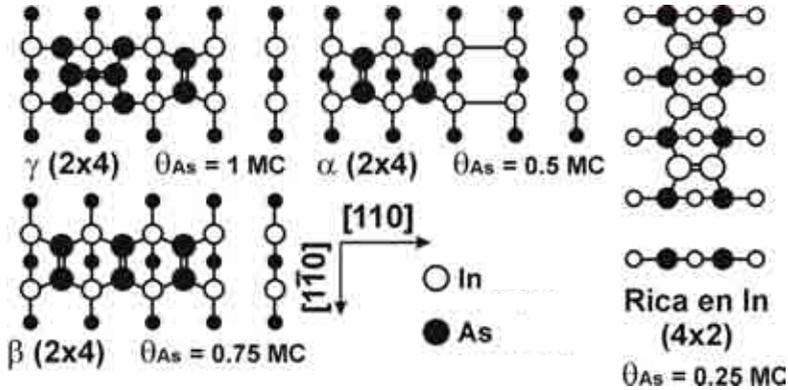
tensión superficial con aceptable sensibilidad, se han propuesto varias técnicas para la medida de cambios de tensión superficial cuando la superficie es expuesta a adsorbentes y cuando tienen lugar cambios de reconstrucción.<sup>1</sup> Nosotros utilizaremos el método experimental descrito en el capítulo 3 (apartado 3.2.3).

Antes de describir los resultados obtenidos, se hará una breve introducción sobre las reconstrucciones superficiales de las superficies (001) de los materiales InAs e InP que existen a las temperaturas de crecimiento por MBE.

#### **4.1 Reconstrucciones superficiales de InAs e InP (001)**

Los átomos de la superficie de un semiconductor no tienen átomos encima con los que formar enlaces compartiendo electrones. En esta situación, la carga electrónica se redistribuye formándose enlaces tipo dímero entre átomos de la superficie, generalmente entre átomos III-III ó V-V dependiendo de la estequiometría de la superficie. Con la formación de estos enlaces tipo dímero se minimiza la energía reduciendo el número de enlaces libres. En condiciones estáticas, según la temperatura del sustrato y la presión del elemento V, tendremos una cierta distribución de estos dímeros en la superficie formando disposiciones con periodicidades concretas en cada una de las direcciones cristalinas [110] y [1-10] [proyección de la dirección de los enlaces de los dímeros sobre la superficie (001)]. Estas periodicidades serán un número entero de veces el parámetro de red  $a$  del material III-V. Así en las imágenes de difracción del RHEED de cada una de las direcciones observaremos estas periodicidades. Por ejemplo, si en la dirección [110] observamos una periodicidad  $2a$  y en la dirección [1-10] una periodicidad  $4a$  decimos que tenemos una reconstrucción (2x4). Pero la cosa no es tan sencilla, pues existen múltiples configuraciones de los dímeros en la superficie con las mismas periodicidades dando lugar a imágenes de difracción muy similares. Por ello la técnica RHEED no es suficiente para poder distinguir las diferentes reconstrucciones superficiales.

Para el crecimiento por MBE es importante el conocimiento de estas fases de la superficie, ya que determinan la estequiometría y la anisotropía de la tensión superficial. Además, para el crecimiento de heteroestructuras III-V / III'-V' estas reconstrucciones superficiales pueden determinar la importancia del intercambio entre los elementos V-V' en la superficie. La técnica utilizada normalmente para la detección y estudio de las diferentes estequiometrías, y por consiguiente las reconstrucciones superficiales, es el RDS. Cuando hay un cambio en la distribución de los dímeros en la superficie esta técnica lo detecta con una alta sensibilidad. Combinando los espectros medidos con esta técnica y las predicciones teóricas sobre las posibles reconstrucciones superficiales que pueden existir se puede realizar un estudio en función de la temperatura y la presión del elemento V en cada tipo de material. A continuación veremos los datos de RDS y los dibujos esquemáticos de las reconstrucciones superficiales (001) correspondientes que se dan para los materiales semiconductores en los que se basa esta memoria: InP e InAs.



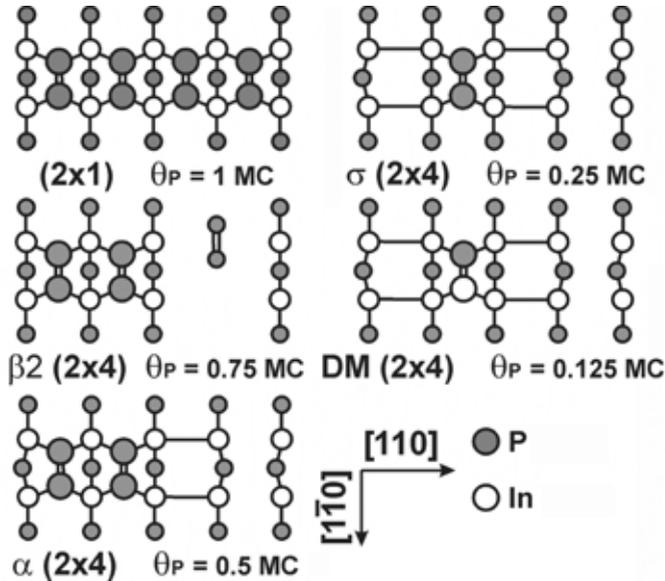
**Figura 4.1** Esquema de las reconstrucciones superficiales de InAs (001) para temperaturas de sustrato típicas de crecimiento epitaxial. Se indica el recubrimiento de arsénico ( $q_{As}$ ) en monocapas junto al nombre de la reconstrucción superficial.

#### 4.1.1 Reconstrucciones superficiales de InAs(001)

Las reconstrucciones superficiales de InAs(001) son bastante parecidas a las de GaAs(001), que es la superficie mejor caracterizada y más conocida.<sup>2,3</sup> En la figura 4.1 se muestra la representación esquemática de las reconstrucciones superficiales (los átomos representados con círculos y los enlaces con líneas) para temperaturas y flujos de arsénico típicas de trabajo por MBE (500 °C y  $10^{-6}$  mbar). Los enlaces atómicos de los dímeros son representados con dos líneas. En estas condiciones, la reconstrucción con más arsénico es la  $\gamma(2 \times 4)$ , que contiene una monocapa. Normalmente los dímeros de arsénico se forman a lo largo de la dirección  $[1-10]$ , pero esta reconstrucción presenta una segunda capa de dímeros de arsénico en la dirección  $[110]$ . Al elevar mucho la temperatura o cerrando el flujo de arsénico la superficie pasa a ser rica en indio. En esta situación aparece la reconstrucción  $(4 \times 2)$ , que es como la reconstrucción  $\beta(2 \times 4)$  pero con dímeros de indio a lo largo de la dirección  $[110]$ . Por otro lado, en condiciones de baja temperatura del sustrato, al igual que en GaAs(001), la superficie presenta una reconstrucción  $c(4 \times 4)$ . Esta reconstrucción es muy rica en arsénico ( $q_{As} = 1.75$  MC) y también presenta una doble capa de dímeros de arsénico. Esta última reconstrucción no aparece en las condiciones experimentales típicas para el crecimiento epitaxial y por ello no se ha estudiado en este trabajo. Con RHEED sólo se distinguen los patrones de difracción correspondientes a las reconstrucciones  $(2 \times 4)$  y  $(4 \times 2)$ . Sin embargo, con medidas RDS son distinguibles las tres fases de la  $(2 \times 4)$ .<sup>4</sup> Como veremos más adelante, basándonos en estos resultados previos, nosotros seremos capaces de identificar unívocamente las distintas reconstrucciones con medidas de RD realizadas con excitación a 1.96 eV.

#### 4.1.2 Reconstrucciones superficiales de InP(001)

La superficie de InP(001) presenta algunas diferencias respecto a las reconstrucciones superficiales observadas en otros semiconductores III-V. La figura 4.2



**Figura 4.2** Esquemas de las reconstrucciones superficiales del InP (001) que aparecen con temperaturas superiores a 400 °C y una  $BEP(P_2) = 3.5 \cdot 10^{-6}$  mbar. Aparece el recubrimiento de fósforo ( $q_P$ ) en monocapas junto al nombre de la reconstrucción superficial.

muestra las reconstrucciones superficiales de InP(001) que aparecen para temperaturas por encima de 400 °C a una presión de fósforo  $BEP(P_2) = 3.5 \cdot 10^{-6}$  mbar. Las reconstrucciones están ordenadas de mayor a menor recubrimiento superficial de fósforo. Así, la reconstrucción con menos fósforo (0.125 MC) es la DM (2x4) que contiene un dímero mixto (de ahí su nombre) formado por un átomo de fósforo y otro de indio.<sup>5,6</sup> Esta reconstrucción superficial es especial en InP (001), y no se observa en superficies de semiconductores tan estudiados como el GaAs (001). Por otro lado, en la superficie de InP (001) no se ha observado ninguna reconstrucción superficial que contenga dímeros de indio en la dirección [110] como es la (4x2). A baja temperatura (~ 400 °C) se observa la reconstrucción (2x1) con la superficie recubierta de fósforo (1 MC), que es similar a la que presenta el Si(001).<sup>7</sup> A más bajas temperaturas se pueden observar dos reconstrucciones más con RHEED: la (2x2) y la c(4x4). Éstas son reconstrucciones muy ricas en fósforo y no las vamos a estudiar, ya que se obtienen para condiciones experimentales muy alejadas de las óptimas para crecimiento epitaxial. Al igual que en el caso de la superficie de InAs, también se han realizado medidas de RD para distinguir las diferentes reconstrucciones superficiales.<sup>6,8</sup>

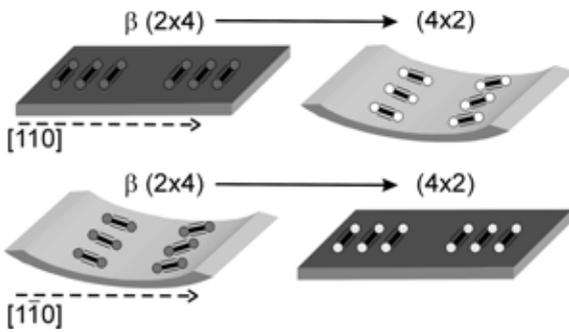
## 4.2 Medida de las variaciones de tensión superficial inducidas por los cambios de reconstrucción superficial

En este trabajo, para poder obtener los cambios en la tensión superficial debido a las reconstrucciones hemos utilizado sustratos de InP y GaAs convencionales adelgazados hasta unos 150  $\mu\text{m}$  y alargadas en las direcciones [110] y [1-10]. El tamaño de estas palancas son de unos 12x2 mm. Sobre los sustratos de GaAs se deposita una capa metamórfica de InAs para la caracterización de dicha superficie.

La tensión superficial inducida por las diferentes reconstrucciones superficiales se debe a que los átomos involucrados en los dímeros de la superficie están más juntos unos de otros que los implicados en la red cristalina del sustrato. Esto induce una tensión superficial positiva (o en extensión, como se definió en el capítulo 3) a lo largo de la dirección de los dímeros: es fácil ver que al sustrato le gustaría contraerse por su propia tensión. Esto se muestra de forma esquemática en la figura 4.3. Así, el método de medir la tensión superficial sería el mismo empleado para medir la tensión acumulada durante el crecimiento de heteroestructuras, explicado en el capítulo 3. Los dímeros en la superficie que tengan la misma dirección que la dirección larga del sustrato provocarán una tensión extensiva que curvará el sustrato. Los cambios de tensión superficial en cada una de las direcciones cristalinas los obtenemos al utilizar la ecuación (3.6) con las medidas de la separación de los dos haces empleados y las constantes:  $M_S(\text{InAs}) = 79 \cdot 10^9 \text{ Pa}$ ,  $M_S(\text{InP}) = 95 \cdot 10^9 \text{ Pa}$ , y  $M_S(\text{GaAs}) = 123 \cdot 10^9 \text{ Pa}$  obtenidas a partir de las constantes elásticas de los diferentes materiales.<sup>9</sup> Este método ya ha sido utilizado para estudiar la superficie del GaAs(001).<sup>10</sup> Además hemos realizado en paralelo experimentos de RD y RHEED con sustratos estándar utilizando el láser de He-Ne (1.96 eV). Durante los experimentos de RD y de medida de tensión superficial se han seguido exactamente los mismos procesos: mismas temperaturas de sustrato, secuencia de pantallas,... De esta forma, basándonos en los resultados de las referencias 4 y 8 podremos identificar las diferentes reconstrucciones superficiales de InAs(001) e InP(001) y asociarlas a los cambios de tensión superficial.

### 4.2.1 InAs (001)

Para realizar los experimentos de medida de tensión superficial y determinación de las distintas reconstrucciones superficiales hemos depositado In y/o interrumpido el flujo de arsénico (a una temperatura del sustrato de 380° C y un flujo de arsénico  $\text{BEP}(\text{As}_4) = 1.74 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ ) para cambiar la estequiometría de la superficie y así obtener las distintas reconstrucciones superficiales. Para la determinación precisa de las reconstrucciones superficiales, hemos realizado además de las medidas de tensión, medidas de RD siguiendo en ambos tipos de experimentos la misma secuencia de apertura y cierre de las pantallas y células. Los resultados de RD medidos a 1.96 eV los compararemos con los obtenidos previamente por Ozanyan *et. al* (Ref. 4) que se recogen en la figura 4.4. En la figura 4.5 se muestra la evolución en tiempo real de: la tensión superficial ( $t_s$ ) a lo largo de la dirección [110], señal de RD y  $t_s$  a lo largo de la dirección [1-10]. El intervalo de tiempo cuando alguna célula está

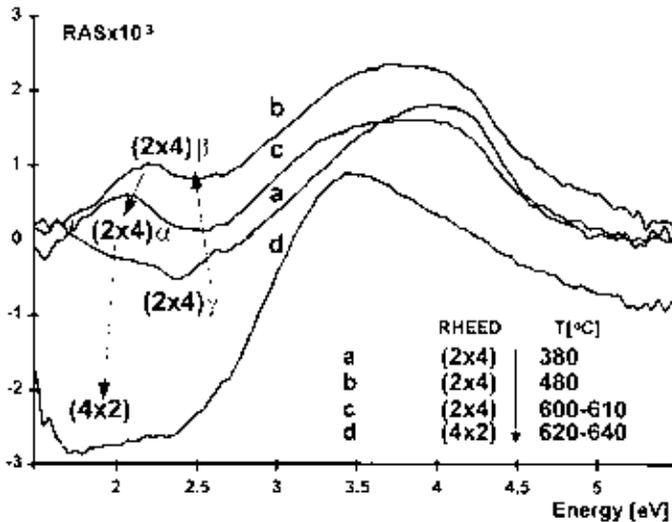


**Figura 4.3** Dibujo esquemático del cambio de curvatura producida en el sustrato por la tensión superficial debida a los dímeros presentes en las diferentes reconstrucciones superficiales.

abierta se indica con una barra entre las gráficas. El color negro indica que la célula de indio está abierta y el gris la de arsénico. En el rango de 0-15 segundos se tiene la célula de arsénico abierta, durante los 25-50 segundos siguientes se tiene abierta la célula de indio y al final, en el segundo 62 se vuelve a abrir la célula de arsénico. La cantidad de indio depositada fue de 2.5 MC a una baja velocidad de crecimiento de 0.1 MC/s. El ruido que se

observa en los datos de  $t_5$  es debido a las vibraciones del sistema, así que para una mejor claridad se ha superpuesto una curva (en color más oscuro) que corresponde al suavizado de las medidas experimentales directas.

Con la observación del patrón de difracción RHEED podemos diferenciar los cambios entre las reconstrucciones (2x4) y (4x2), pero es necesario la señal de RD para poder distinguir entre las diferentes fases de la (2x4). Para interpretar nuestra señal de RD la comparamos con los resultados de Ozanyan representados en la figura 4.4. El máximo en la señal de RD corresponde a la reconstrucción  $\beta(2x4)$  y el mí-



**Figura 4.4** Espectros de RDS de las reconstrucciones superficiales de las tres estructuras (2x4) y la (4x2) de InAs(001). Las flechas indican la secuencia cuando la temperatura se incrementa. (Tomada de la referencia 4).

**Tabla 4.1** Valores de la diferencia de tensión superficial anisótropa ( $Dt_S$ ) entre diferentes reconstrucciones superficiales del InAs (001).

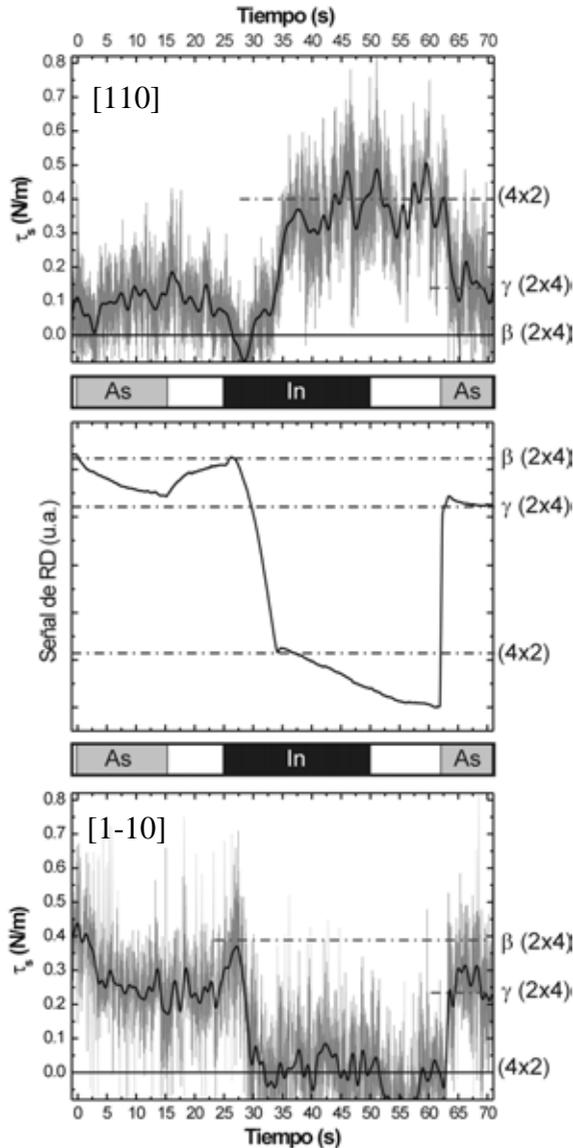
	$Dt_S$ (Nm <sup>-1</sup> )	
	[110]	[1 $\bar{1}$ 0]
(4x2) $\rightarrow$ $\beta$ (2x4)	-0.4	0.4
$\beta$ (2x4) $\rightarrow$ $\gamma$ (2x4)	-0.1	-0.2
(4x2) $\rightarrow$ $\gamma$ (2x4)	-0.3	0.2

indio (4x2) porque la evolución de la señal de RD desde este punto en adelante (con la célula de indio abierta) depende de la estructura de escalones en la superficie, tal y como se ha propuesto en trabajos sobre GaAs(001),<sup>11</sup> y no se corresponde con cambios de reconstrucción superficial. Los niveles de señal de RD correspondientes a las reconstrucciones superficiales  $\beta$ (2x4),  $\gamma$ (2x4) y (4x2) están indicados con líneas horizontales (guión-punto) en la figura 4.5.

Para obtener las variaciones de tensión superficial asociadas a los cambios de reconstrucción superficial, se considerarán únicamente los estados en los que la superficie presenta una sola reconstrucción. En particular en estos experimentos, la superficie de InAs muestra la reconstrucción  $\beta$ (2x4) en  $t = 27$  s, la reconstrucción (4x2) en el intervalo de tiempo 30-62 s y la reconstrucción  $\gamma$ (2x4) desde  $t = 62$  s hasta el final del experimento.

Una vez se han establecido los intervalos de existencia de las diferentes reconstrucciones superficiales se pueden cuantificar los cambios de tensión superficial. Para las medidas de tensión superficial se define el nivel cero en cada dirección como la tensión correspondiente a la reconstrucción que no tiene dímeros en la dirección específica. Este criterio implica que la presencia de dímeros en cada dirección contribuirá a la tensión superficial con un incremento positivo, como corresponde a su carácter extensivo, antes definido. De esta forma, hemos definido los valores cero para las  $t_S$  a lo largo de las direcciones [110] y la [1-10]. Para la [110] hemos escogido el cero de  $t_S$  en el segundo 27 (2 segundos después de abrir el indio), cuando tenemos una reconstrucción  $\beta$ (2x4), ya que ésta no presenta dímeros a lo largo de dicha dirección (ver figura 4.1). Por otra parte, para la [1-10] hemos definido el cero de  $t_S$  cuando tenemos una reconstrucción rica en indio (4x2) en el rango entre 30-62 segundos, por la misma razón que antes. Hay que destacar que, independientemente del criterio escogido para determinar un valor cero en las medidas de tensión superficial, sólo es posible cuantificar los cambios de tensión como valores relativos, ya que no es posible obtener valores absolutos con este procedimiento.

Los niveles de tensión medidos a lo largo de las direcciones [110] y [1-10] correspondientes a las diferentes reconstrucciones superficiales se indican con líneas horizontales (guión-punto), junto a sus correspondientes etiquetas en la figura 4.5



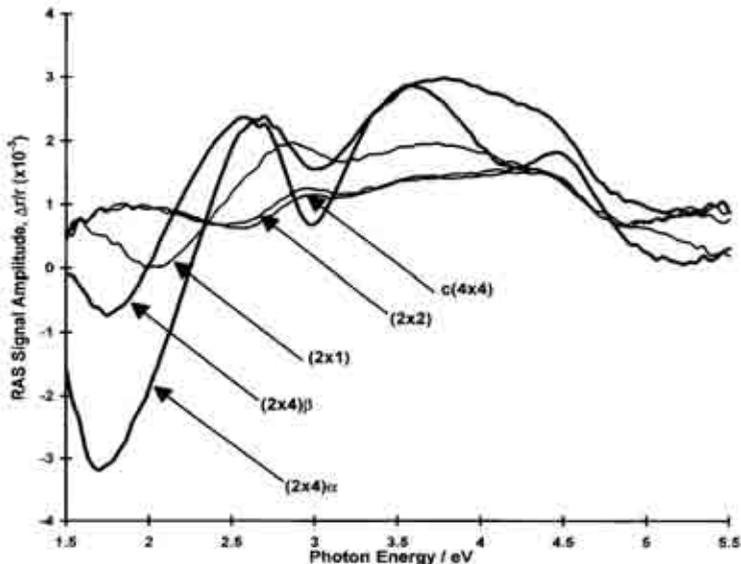
**Figura 4.5** Medidas de tensión superficial ( $\tau_s$ ) de diferentes reconstrucciones de In-As(001) a lo largo de las direcciones [110] y [1-10] y señal de RD en 1.96 eV. La barra indica la célula abierta en cada momento, en **negro** el indio y **gris** el arsénico.

(gráficas superior e inferior respectivamente). Se puede obtener directamente de los resultados que el cambio de tensión superficial desde la reconstrucción (4x2) a la  $\beta(2x4)$  es de  $-0.4 \text{ Nm}^{-1}$  a lo largo de la dirección [110] y de  $0.4 \text{ Nm}^{-1}$  a lo largo de la dirección [1-10]. Cuando la reconstrucción superficial cambia desde  $\beta(2x4)$  a  $\gamma(2x4)$  se obtiene un cambio de tensión superficial de  $\sim 0.1 \text{ Nm}^{-1}$  a lo largo de la dirección

[110] y  $-0.2 \text{ Nm}^{-1}$  a lo largo de la dirección [1-10]. En consecuencia, los cambios entre las reconstrucciones (4x2) y  $\gamma(2x4)$  son de  $-0.3$  y  $0.2 \text{ Nm}^{-1}$  para las direcciones [110] y [1-10], respectivamente. En la tabla 4.1 se muestran los cambios de tensión superficial ordenados de menor a mayor recubrimiento de arsénico en la superficie.

#### 4.2.2 InP (001)

Con el sustrato de InP(001), los experimentos para medir los cambios de tensión entre las distintas reconstrucciones superficiales se realizaron a una temperatura de sustrato de  $420^\circ \text{ C}$  y un flujo de fósforo de  $\text{BEP}(\text{P}_2) = 1.8 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ . La secuencia de apertura y cierre de las células fue similar a la utilizada durante los experimentos sobre InAs(001), pero manteniendo las células cerradas tiempos diferentes. Aquí los resultados de RD se comparan a los de las referencias 6 y 8, que muestran espectros como el de la figura 4.6. En esta figura se muestra la comparación de la señal de RD entre las reconstrucciones (2x1),  $\beta(2x4)$  y  $\alpha(2x4)$ . Cuando la superficie presenta la reconstrucción  $\sigma(2x4)$  o DM(2x4) la señal de RD que se mide en  $1.96 \text{ eV}$  está por debajo de la  $\alpha(2x4)$ .<sup>6</sup> La figura 4.7 muestra los resultados de tensión superficial a lo largo de las dos direcciones principales junto a la señal de RD, de la misma forma que para el caso de InAs(001). La secuencia de la apertura y cierre de las células se indica con las barras entre las gráficas, en negro la apertura del indio y en gris la apertura del fósforo. La célula de fósforo está abierta durante el intervalo 3-20 segundos, la célula de indio se abre entre los 30-55 segundos, y finalmente se



**Figura 4.6** Espectros de RDS de la superficie (001) del InP para diferentes reconstrucciones superficiales obtenidas variando la temperatura con un flujo de fósforo constante de  $3.5 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ . Las temperaturas correspondientes a cada reconstrucción son:  $\alpha(2x4)$ - $530^\circ \text{ C}$ ,  $\beta(2x4)$ - $490^\circ \text{ C}$ , (2x1)- $430^\circ \text{ C}$ , (2x2)- $380^\circ \text{ C}$ , c(4x4)- $350^\circ \text{ C}$ . Figura tomada de la referencia 8.

vuelve a abrir el fósforo en el segundo 60. La velocidad de crecimiento del indio fue la misma que en los experimentos de InAs, 0.1 MC/s.

Como en el caso de la superficie de InAs, se observan con RHEED y RD los cambios de reconstrucción superficial, y se compara la señal de RD con los datos de RDS de las referencias 6 y 8. Para el caso de la superficie de InP no es posible distinguir entre la reconstrucciones (2x1) y  $\beta 2(2x4)$  con la señal de RD en 1.96 eV, ya que es idéntica. Afortunadamente, estas reconstrucciones sí son claramente distinguibles a partir del diagrama de difracción RHEED. Así, se observa que la reconstrucción (2x1) aparece cuando la célula de fósforo se abre y la reconstrucción  $\beta 2(2x4)$  sólo existe durante un rápido transitorio relacionado con el tiempo de apertura y cierre de ésta célula. La señal de RD muestra una ligera disminución al final del experimento. Esto se debe a la formación de algunos dominios de la superficie con la reconstrucción (2x2) aunque no se extienden lo suficiente para ser observados con el RHEED. Cuando la célula de indio se abre, la superficie presentará el mínimo recubrimiento de fósforo posible y la señal de RD cae a un mínimo,<sup>6</sup> lo cual significa que aparece la reconstrucción DM(2x4). Se pueden asignar los niveles de las reconstrucciones  $\alpha(2x4)$  y  $\sigma(2x4)$  interpolando entre los correspondientes a las reconstrucciones (2x1) y DM(2x4) de acuerdo a los experimentos previamente publicados.<sup>6,8</sup> Los niveles de señal de RD asociados a las reconstrucciones superficiales (2x1),  $\beta 2(2x4)$ ,  $\alpha(2x4)$ ,  $\sigma(2x4)$  y DM(2x4) del InP(001) se indican con líneas horizontales (guión-punto) con su correspondiente etiqueta en la figura 4.7.

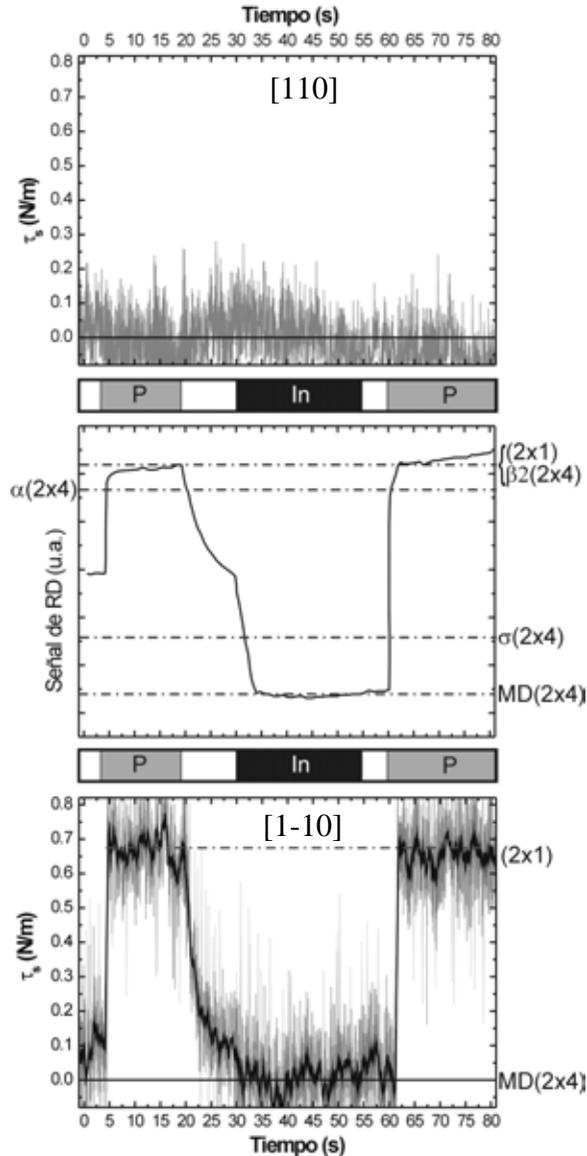
Para evaluar las variaciones de la tensión superficial asociadas a los cambios de reconstrucción superficial, se considerarán únicamente los estados en los cuales la superficie presenta una sola reconstrucción. En particular, en esta serie de experimentos la superficie de InP muestra la reconstrucción (2x1) en el intervalo de tiempo 5-20 s y desde  $t = 62$  s hasta el final, y la reconstrucción DM(2x4) en el intervalo de tiempo 32-60 s.

Una vez establecidos los intervalos de existencia de las diferentes reconstrucciones superficiales se pueden cuantificar los cambios de tensión superficial. Sin embargo en este caso, las medidas de tensión superficial a lo largo de la dirección [110] no muestran ningún cambio que siga la secuencia de la apertura y cierre de las células. Este resultado es debido a la inexistencia de reconstrucciones superficiales que tenga dímeros a lo largo de esta dirección (ver figura 4.2): la superficie (001) del InP no muestra ninguna reconstrucción equivalente a la rica en indio (4x2) o  $\gamma(2x4)$  como presenta el InAs(001). Así, en este caso, sólo se puede obtener información de las medidas a lo largo de la dirección [1-10]. Además, no es posible definir el cero para las medidas de tensión superficial en una reconstrucción sin dímeros a lo largo de la dirección [1-10]. A pesar de ello, se define el cero en la reconstrucción corres-

**Tabla 4.2** Valores de la diferencia de tensión superficial ( $Dt_s$ ) entre diferentes reconstrucciones superficiales del InP (001).

	$Dt_s$ (Nm <sup>-1</sup> )	
	[110]	[1 $\bar{1}$ 0]
DM(2x4) $\rightarrow$ (2x1)	0.0	0.7

pendiente con menor número de dímeros en esta dirección llamada dímero mixto DM(2x4), que muestra un estado bien definido en las medidas de la señal de RD. Los niveles de tensión superficial medidos a lo largo de la dirección [1-10] correspondientes a las diferentes reconstrucciones se indican con líneas horizontales (guión-



**Figura 4.7** Medidas de tensión superficial ( $t_s$ ) a lo largo de las direcciones [110] y [1-10] y señal de RD en 1.96 eV del InP(001). La barra indica la célula abierta en cada momento, en **negro** el indio y **gris** el fósforo.

punto) en la figura 4.7.

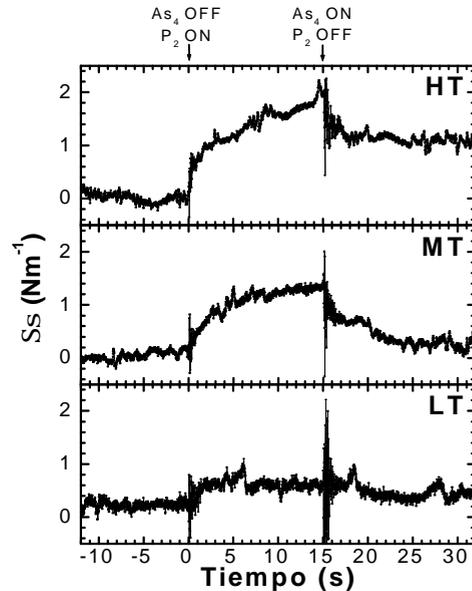
Se puede obtener directamente de los resultados mostrados en la figura 4.7 que el cambio de tensión superficial entre las reconstrucciones (2x1) y la DM(2x4) es de  $-0.7 \text{ Nm}^{-1}$  a lo largo de la dirección [1-10]. Los cambios de tensión superficial para el InP(001) se listan en la tabla 4.2.

### 4.3 Exposición de una superficie InAs (001) a un flujo de $\text{P}_2$

En esta sección se pretende estudiar cuantitativamente mediante experimentos de medida *in situ* de la tensión acumulada el efecto de exponer a diferentes temperaturas (temperaturas típicas de crecimiento epitaxial) una superficie InAs(001) a un flujo de fósforo  $\text{BEP}(\text{P}_2) = 2.4 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$  y con la célula de arsénico cerrada.

Como se dijo en el capítulo 3, en condiciones de crecimiento epitaxial MBE la superficie de un semiconductor III-V debe estar expuesta a un flujo de elemento V para evitar que la superficie se deteriore por desorción de los átomos de elemento V. Durante el crecimiento de hilos cuánticos de InAs sobre InP, ó durante el recubrimiento de los mismos por una capa de recubrimiento de InP, la superficie de InAs (InP) está expuesta a un flujo de fósforo (arsénico) en ausencia de flujo de arsénico (fósforo). Estas situaciones se producen al conmutar las células de elemento V, dando lugar a importantes procesos de intercambio As/P que afectan al tamaño y composición final de las nanoestructuras.

Existen trabajos realizados con experimentos similares, pero exponiendo una superficie de InP(001) a un flujo de arsénico.<sup>12,13</sup> En estos trabajos se observa que para temperaturas del sustrato por encima de un cierto valor existe un incremento rápido de la tensión acumulada debida a la incorporación de arsénico en la superficie de InP(001) formando una capa delgada de InAs. A este efecto, que aquí estudiaremos, se le conoce como intercambio As/P y P/As. El estudio de estos efectos es importante para el crecimiento y recubrimiento de nanoestructuras InAs/InP, ya que ocurren justo en el momento de conmutar entre las células de arsénico y fósforo, lo que resulta, además, inevitable. Los experimentos se han realizado con un sustrato delgado alargado en la dirección



**Figura 4.8** Medidas de tensión acumulada ( $S_s$ ) en la dirección [110] al exponer una superficie de InAs(001) a un flujo de fósforo  $\text{BEP}(\text{P}_2)=2.4 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$  a diferentes temperaturas de sustrato: LT (380°C), MT (470°C), y HT (515°C).

[110]. Las tres temperaturas de sustrato estudiadas son 380, 470, y 515 °C, que llamaremos a partir de ahora LT, MT y HT, respectivamente.

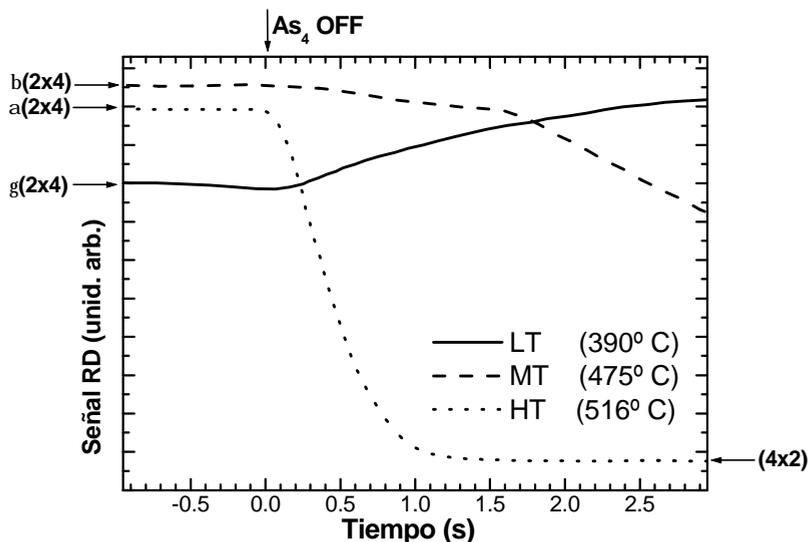
En la figura 4.8 se representan las medidas de la tensión acumulada (**Ss**) en función del tiempo. Inicialmente la célula de arsénico está abierta (-10 a 0 segundos). Justo en el segundo 0 es cuando se conmuta de la célula de arsénico a la de fósforo, y se tiene la superficie expuesta durante 15 segundos a un flujo de fósforo. Después se vuelve a cambiar entre el fósforo y el arsénico. La inestabilidad de la señal que aparece como largas líneas verticales en el segundo 15 se asocian a las vibraciones provocadas por la apertura de la célula de arsénico y el cierre de la de fósforo (accionadores neumáticos). Para todas las temperaturas estudiadas se observa un rápido salto inicial de **Ss** justo al abrir la célula de fósforo, seguido de una variación más lenta con el tiempo. La incorporación de átomos de fósforo a expensas de la pérdida de arsénico formará enlaces de InP, es decir estará creciendo una heteroestructura InP/InAs, dos materiales con diferente parámetro de red (-3.1%). Este efecto implicará un incremento en la **Ss**, como se observa en las medidas. El primer transitorio rápido corresponde a la incorporación de átomos de fósforo que llegan a la superficie y encuentran una superficie de InAs enriquecida en indio, debido a la pérdida de átomos de arsénico en la superficie al cerrar la célula de arsénico. La segunda subida más lenta parece estar relacionada con la formación de InP por el desplazamiento de átomos de arsénico por los de fósforo que van llegando. De la **Ss** obtenida se puede extraer la cantidad de material InP que ha crecido sobre InAs(001), así obtenemos un valor cuantitativo del intercambio P/As.

A LT (380 °C) tenemos el cambio de **Ss** más pequeño. Esto podría ser debido a que los átomos de arsénico difícilmente escapan de la superficie después de cerrar la célula de arsénico, y el fósforo no puede incorporarse fácilmente. Además, no parece existir desplazamiento del arsénico por el fósforo ya que la **Ss** se mantiene constante con el tiempo.

A HT (515 °C), el primer salto rápido de **Ss** corresponde a la formación de ~0.9 MC de InP, y después de los 15 segundos de exposición se alcanza una **Ss** de 2 Nm<sup>-1</sup>, que corresponde a 2.2 MC de InP sobre InAs. Cuando el flujo de fósforo se detiene y se restablece el de arsénico, **Ss** no recupera el valor inicial dejando una tensión residual de 1.2 Nm<sup>-1</sup>. Esto parece indicar que el proceso inverso de intercambio As/P ha dejado enterrado unas 1.3 MC de InP.

Los valores obtenidos sobre la cantidad de fósforo incorporado en condiciones experimentales similares a las que se dan durante el recubrimiento de los hilos cuánticos de InAs son sólo aproximados porque: (1) las constantes elásticas utilizadas para los cálculos conciernen a materiales masivos, que pueden no ser totalmente válidos para 1 o 2 monocapas, y (2) las variaciones de la tensión medida en la dirección [110] debido a los cambios de reconstrucción entre los diferentes materiales InAs-InP debería ser considerada, ya que como hemos visto en las secciones anteriores podrían contribuir con hasta unos 0.5 Nm<sup>-1</sup> (ver tablas 4.1 y 4.2).

Para demostrar si es cierto que los cambios observados en el transitorio rápido del intercambio P/As con la temperatura del sustrato se debe a diferente pobla-



**Figura 4.9** Medida de la evolución temporal de la señal de RD a 1.96 eV de una superficie de InAs (001) al cerrar el flujo de arsénico (en tiempo = 0 s) a diferentes temperaturas de sustrato. También se indica cuándo se observa una reconstrucción (4x2) en el diagrama de difracción RHEED.

ción de átomos de indio en la superficie, se van a correlacionar los resultados de la figura 4.8 con las diferentes reconstrucciones superficiales. De hecho, no solo es importante la reconstrucción superficial de la superficie de InAs(001) de partida cuando se realizan los experimentos de intercambio P/As, sino de su evolución en las primeras décimas de segundo después de cerrar el flujo de arsénico.

Para demostrar esta hipótesis se presentan medidas de RD sobre sustratos de InAs(001) en tiempo real junto a RHEED donde observamos la dinámica de los cambios de reconstrucción superficial al cerrar el flujo de arsénico,  $BEP(As_4) = 0.53 \cdot 10^{-5}$  mbar, en función de la temperatura. Estos resultados se muestran en la figura 4.9, donde las reconstrucciones superficiales han sido diferenciadas al comparar con la figura 4.4. Las temperaturas de sustrato son prácticamente las mismas utilizadas en las medidas de **Ss**: LT, MT y HT. En estos experimentos definimos el origen ( $t = 0$ ) de tiempo en el instante en que se cierra la célula de arsénico. Antes ( $t < 0$ ) la célula de arsénico permanece abierta.

A LT (380 °C) con la célula de arsénico abierta, la superficie está totalmente cubierta de dímeros de arsénico, es decir, se observa una reconstrucción  $\gamma(2 \times 4)$  en la señal de RD. Al cerrar el flujo de arsénico la superficie evoluciona lentamente a una  $\beta(2 \times 4)$ , en las primeras décimas de segundo la superficie sigue siendo rica en arsénico y hay pocos átomos de indio libres para que se incorpore el fósforo.

A MT (470 °C) inicialmente se tiene la reconstrucción  $\beta(2 \times 4)$  con el flujo de arsénico y, al cerrarlo, la superficie evoluciona primero a una  $\alpha(2 \times 4)$  y luego lenta-

mente llega a una superficie rica en indio (4x2). En el tiempo  $t = 1.8$  s se observa un cambio en el diagrama RHEED pero sin llegar a ser una reconstrucción (4x2).

Finalmente, a HT (515 °C), con la célula de arsénico abierta, la superficie muestra una reconstrucción  $\alpha(2 \times 4)$  y, al cerrar la célula, rápidamente (en menos de un segundo) la superficie evoluciona a una reconstrucción (4x2). Al igual que en el caso de MT se observa un cambio en el diagrama RHEED (en unos 0.1 s) que parece ser una reconstrucción (4x4) antes de llegar a ver la reconstrucción (4x2) a los 0.8 segundos. En esta situación, al conmutar entre la célula de arsénico y la de fósforo, es esperable una gran incorporación rápida de InP como la que se observa en las medidas de  $S_s$  de la figura 4.8.

#### 4.4 Conclusiones

Los resultados de tensión superficial a lo largo de las direcciones [110] y [1-10] de las superficies de InAs(001) e InP(001) evidencian una alta asimetría debido a la contribución de los dímeros que se forman en la superficie (característica de las reconstrucciones superficiales). Además, los valores de tensión superficial medidos son del mismo orden que las medidas de tensión acumulada durante el crecimiento de unas pocas monocapas de la heteroestructura InAs/InP, por lo que contribuyen de forma importante a estas medidas.

Nuestros resultados implican que la tensión superficial, inducida por las reconstrucciones superficiales, puede ser determinante en el crecimiento de sistemas heteroepitaxiales sometidos a tensión, como los que conllevan a la formación de nanoestructuras auto-ensambladas mediante relajación de energía elástica. De hecho, estos resultados ayudan a entender, por ejemplo, la influencia de las reconstrucciones superficiales sobre el modo de crecimiento en estructuras altamente tensadas como el InGaAs/GaAs(001), o bidimensional o tridimensional,<sup>14</sup> o en la forma de las nanoestructuras en el sistema InAs/InP(001). En este último caso, uno podría escoger la formación de hilos cuánticos<sup>15</sup> o puntos cuánticos<sup>16</sup> al compensar la tensión acumulada asimétrica (tensión en compresión) a lo largo de la dirección [110], responsable de la formación de los hilos cuánticos, con la tensión superficial (tensión en extensión) inducida en la misma dirección por la reconstrucción (4x2) de la superficie de InAs.

El proceso de intercambio P/As en una superficie de InAs(001) ha sido cuantificado en función de la temperatura y se produce mediante un proceso rápido al que le sigue un proceso de cinética más lenta. Se ha observado que la cantidad de InP formado en el proceso rápido está correlacionado con la reconstrucción superficial de que se parte y su evolución en las primeras décimas de segundo. Bajo estas condiciones se han encontrado tres rangos de temperatura del sustrato (con un flujo de arsénico fijo) que son relevantes para el proceso de intercambio de P/As. El estudio cuantitativo de este proceso es muy importante para el crecimiento de heteroestructuras InP/InAs/InP, ya que, dependiendo de la temperatura del sustrato, puede haber un sobre-crecimiento de InP a expensas de perder InAs. En el capítulo 6, dedicado a los

hilos cuánticos auto-ensamblados de InAs/InP, veremos cómo podemos aprovecharnos de este proceso durante el crecimiento.

## Bibliografía

- <sup>1</sup> H. Ibach, *The role of surface stress in reconstruction, epitaxial growth and stabilization of mesoscopic structures*, Surf. Sci. Rep. **29**, 193 (1997).
- <sup>2</sup> R. F. C. Farrow, ed., *Molecular Beam Epitaxy Applications to Key Materials* (Noyes Publications, New Jersey, EE. UU., 1995).
- <sup>3</sup> Q.-K. Xue, T. Hashizume y T. Sakurai, *Scanning tunnelling microscopy of III-V compound semiconductor (001) surfaces*, Prog. Surf. Sci. **56**, 1 (1997).
- <sup>4</sup> K. B. Ozanyan, P. J. Parbrook, M. Hopkinson y C. R. Whitehouse, *Static and growing InP and InAs surfaces: reflection-anisotropy spectroscopy under the conditions of solid-source MBE*, Thin Solid Films **364**, 6 (2000).
- <sup>5</sup> L. Li, Q. Fu, C. H. Li, B.-K. Han y R. F. Hicks, *Determination of InP(001) surface reconstructions by STM and infrared spectroscopy of adsorbed hydrogen*, Phys. Rev. B **61**, 10223 (2000).  
S. Mirbt, N. Moll, K. Cho y J. D. Joannopoulos, *Cation-rich (100) surface reconstructions of InP and GaP*, Phys. Rev. B **60**, 13283 (1999).  
W. G. Schmidt, F. Bechstedt, N. Esser, M. Pristovsek, Ch. Schultz y W. Richter, *Atomic structure of InP(001)-(2x4): A dimer reconstruction*, Phys. Rev. B **57**, 14596 (1998)
- <sup>6</sup> N. Esser, W. G. Schmidt, J. Bernholc, A. M. Frisch, P. Vogt, M. Zorn, M. Pristovsek, W. Richter, F. Bechstedt, Th. Hannappel y S. Visbeck, *GaP(001) and InP(001): Reflectance anisotropy and surface geometry*, J. Vac. Sci. Technol. B **17**, 1691 (1999).
- <sup>7</sup> P. Vogt, A. M. Frisch, Th. Hannappel, S. Visbeck, F. Willig, Ch. Jung, R. Follath, W. Braun, W. Richter y N. Esser, *Atomic structure and composition of the P-rich InP(001) surfaces*, Appl. Surf. Sci. **166**, 190 (2000).  
L. Li, B.-K. Han, D. Law, C. H. Li, Q. Fu y R. F. Hicks, *A phosphorous-rich structures of InP(001) produced by metalorganic vapor-phase epitaxy*, Appl. Phys. Lett. **75**, 683 (1999).
- <sup>8</sup> P. J. Parbrook, K. B. Ozanyan, M. Hopkinson, C. R. Whitehouse, Z. Sobiesierski y D. I. Westwood, *Surface structure of InP(001) under dynamic and static conditions of molecular beam epitaxy*, Appl. Surf. Sci. **123/124**, 313 (1998).
- <sup>9</sup> D. J. Dunstan, *Strain and strain relaxation in semiconductors*, J. Mater. Sci.: Mater. Electron. **8** (1997) 337.
- <sup>10</sup> J. P. Silveira y F. Briones, *In situ observation of reconstruction related surface stress during molecular beam epitaxy (MBE) growth of III-V compounds*, J. Crystal Growth **201/202**, 113 (1999).
- <sup>11</sup> F. Briones y Y. Horikoshi, *Application of Reflectance Difference Spectroscopy (RDS) to Migration-Enhanced Epitaxy (MEE) Growth of GaAs*, Jpn. J. Appl. Phys. **29**, 1014 (1990).
- <sup>12</sup> M. U. González, J. M. García, L. González, J. P. Silveira, Y. González, J. D. Gómez y F. Briones, *In situ measurements of As/P exchange during InAs/InP (001) quantum wires growth*, Appl. Surf. Sci. **188**, 188 (2002).
- <sup>13</sup> Q. Gong, R. Nötzel, P. J. van Veldhoven, T. J. Eijkemans, and J. H. Wolter, *Wavelength tuning of InAs quantum dots grown on InP (100) by chemical-beam epitaxy*, Appl. Phys. Lett. **84**, 275 (2004).
- <sup>14</sup> C. W. Snyder, B. G. Orr, D. Kessler, and L. M. Sander, Phys. Rev. Lett. **66**, 3032 (1991).

- <sup>15</sup> M. U. González, L. González, J. M. García, Y. González, J. P. Silveira, F. Briones, *Stress evolution aspects during InAs/InP (001) quantum wires self-assembling*, *Microelectron. J.* **35**, 13 (2004).
- <sup>16</sup> H. Yang, P. Ballet, G. J. Salamo, *Formation of quantum wires and dots on InP(001) by As/P exchange*, *J. Appl. Phys.* **89**, 7871 (2001).



## 5 Pozos cuánticos InAs/InP

Antes de presentar el trabajo realizado sobre los hilos cuánticos de InAs/InP, que es el tema principal de esta de tesis, se van a exponer los resultados obtenidos con muestras de pozos cuánticos de InAs/InP. Estas muestras nos servirán como puntos de referencia sobre los que comparar los resultados que obtengamos sobre los hilos cuánticos InAs/InP, que se discutirán en el siguiente capítulo, particularmente los que tienen que ver con la dinámica de recombinación excitónica. Hay que tener en cuenta que, además de la diferencia geométrica entre estos dos tipos de estructuras (que llevará a una densidad de estados diferente), también existe una gran diferencia en la distribución de la tensión en la capa de InAs. Así, en los pozos cuánticos la capa de InAs estará totalmente en compresión, por el mayor parámetro de red del InAs con respecto al del InP, mientras que los hilos cuánticos han relajado parte de esa tensión en una dirección para tener esta geometría.

Los pozos cuánticos de InAs/InP han sido estudiados desde hace tiempo en muchos trabajos experimentales<sup>1,2</sup> y teóricos.<sup>3,4</sup> En los cálculos teóricos, la emisión de PL de los pozos en función del espesor depende fuertemente del alineamiento de bandas de energía entre los materiales InAs e InP. Las curvas que mejor ajustan los resultados experimentales son las que suponen una separación del 40% del *gap* de InP entre las bandas de valencia. Estas curvas y resultados son diferentes a los que se obtienen en modelos y muestras de hilos cuánticos InAs/InP.<sup>5</sup> Esto es esperable ya que la geometría de las estructuras y la distribución de la tensión son muy diferentes.

En pozos cuánticos de InAs/InP también se han observado efectos de estados localizados debido a las fluctuaciones de espesor y/o composición.<sup>6</sup> Este resultado ha sido observado en diferentes tipos de muestras conteniendo pozos cuánticos.<sup>7</sup> En nuestro caso intentaremos comparar los efectos debidos a estados localizados y libres entre las diferentes estructuras: pozos e hilos cuánticos.

**Tabla 5.1** Nombres y parámetros de crecimiento de las muestras de pozos cuánticos de InAs estudiadas en este trabajo. Se indica en monocapas el espesor nominal de InAs depositado y la temperatura de sustrato a la que se ha crecido la muestra.

Nombre	Espesor de InAs (MC)	Temperatura (°C)
LT1	2.0	380
LT2	3.0	380
LT3	4.0	380
LT4	5.0	380
HT1	3.0	515
HT2	3.5	515

Antes de presentar los resultados de PL y TRPL se da una breve descripción del crecimiento de las muestras de pozos cuánticos de InAs/InP utilizadas en este estudio.

## 5.1 Crecimiento de las muestras de pozo cuántico

En todas las muestras, antes de depositar las capas de InAs, se deposita una capa intermedia (llamada en inglés “*buffer layer*”) de InP con un espesor superior a los 100 nm sobre el sustrato. La deposición de la capa de InAs, que será el pozo cuántico, se realiza a una velocidad de deposición de 1 MC/s. Sin cambiar la velocidad de deposición, la capa de InAs se recubrirá con una capa de 20 nm de InP. Las muestras pueden dividirse en dos grupos según la temperatura de sustrato a la que han crecido: 380 y 515 °C. La diferencia, como se ha visto en el capítulo 4, residirá en que a la temperatura más alta existirá un mayor efecto del intercambio P/As que afectará a la anchura final del pozo cuántico respecto al nominal. En el caso de la temperatura de sustrato de 515 °C, como la deposición de la capa de InAs es rápida e inmediatamente es recubierta por la capa de InP (incluso durante la deposición de ésta se baja lentamente la temperatura del sustrato) no llegan a formarse los hilos cuánticos.

Las muestras fabricadas a baja temperatura consisten en una serie en la que se varía el espesor nominal depositado entre 2 y 5 MC. Las muestras fabricadas a alta temperatura consisten en dos muestras donde se ha depositado 3.0 y 3.5 MC. Se han diseñado estas últimas muestras con el objetivo de ajustar su emisión de PL en la misma región del espectro que las muestras de hilos cuánticos de este trabajo realizadas para ser estudiadas por PL y TRPL, que veremos en el capítulo 6. En la tabla 5.1 se muestra un resumen de las muestras fabricadas con los nombres asignados.

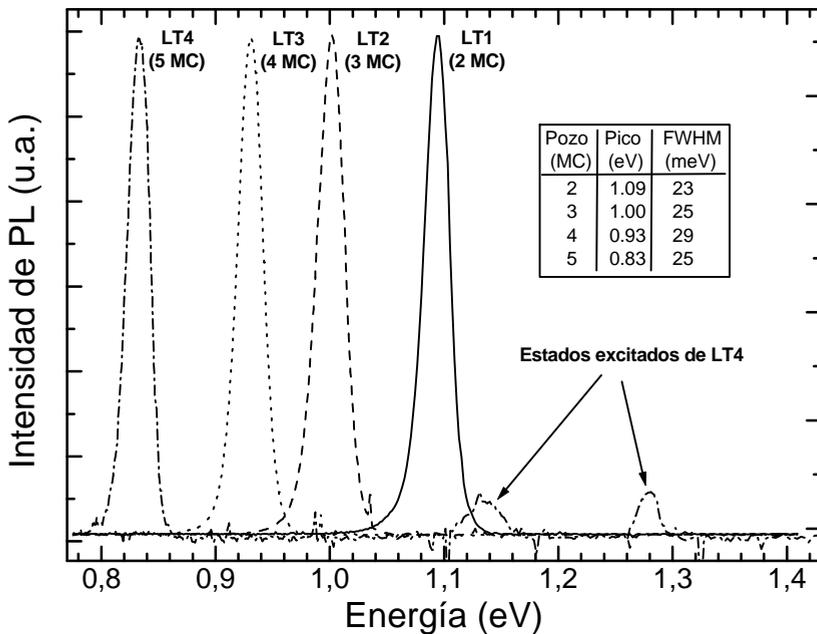
## 5.2 Caracterización óptica

En esta sección se presentan y discuten los resultados de fotoluminiscencia de las muestras de pozos cuánticos de InAs/InP. La sección ha sido dividida en dos partes: Fotoluminiscencia y Fotoluminiscencia resuelta en tiempo. En la primera parte

veremos las medidas de fotoluminiscencia de todas las muestras de la tabla 5.1. De la muestra HT1 se muestran los resultados de PL en función de la temperatura, y de la muestra LT4 en función de la potencia de excitación. En la segunda parte se muestran los resultados de TRPL en función de la potencia de excitación y de la temperatura de la muestra HT1.

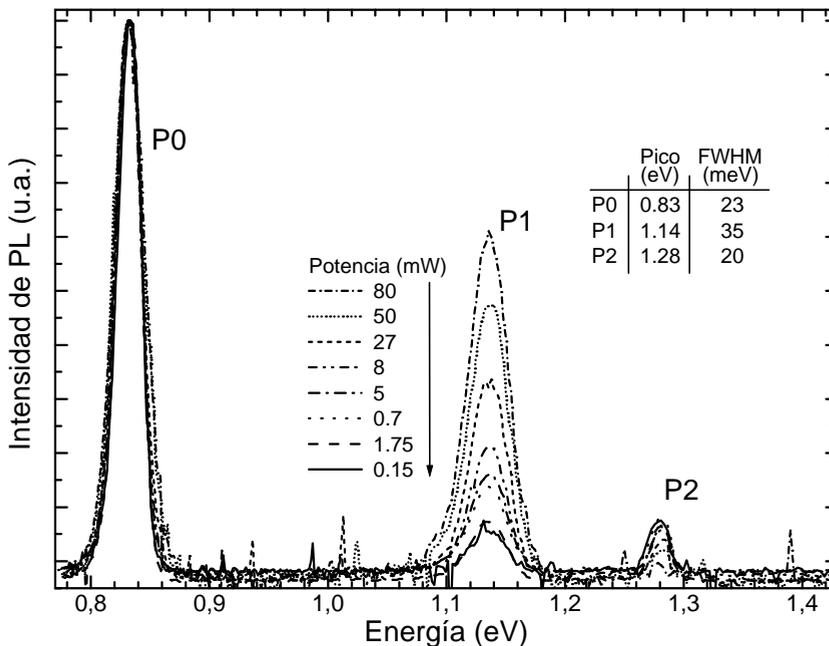
### 5.2.1 Fotoluminiscencia

En la figura 5.1 se muestran los espectros de PL del primer grupo de muestras (LT1-LT4) medidas a baja temperatura (12 K) y normalizadas en el máximo. De estos resultados podemos extraer información de la dependencia de la energía de emisión de PL con la anchura del pozo de InAs. En la tabla insertada dentro de la figura 5.1 se muestra la posición de los máximos de los picos en función de la anchura nominal de los pozos cuánticos. Estos resultados parecen estar en buen acuerdo con los cálculos teóricos correspondientes a la recombinación del electrón y el hueco pesado para una separación de las bandas de valencia del 40 % del *gap*.<sup>2,6</sup> La FWHM de la emisión de PL de los pozos parece ser de unos 25 meV, según los datos de la tabla insertada en la figura 5.1. Esta anchura del pico de emisión es algo mayor que el de las muestras con emisión más estrecha obtenidas.<sup>2,3,8</sup> La anchura de los picos está relacionada con las fluctuaciones de anchura y composición de la capa de InAs, ya que ésta no será perfectamente plana.



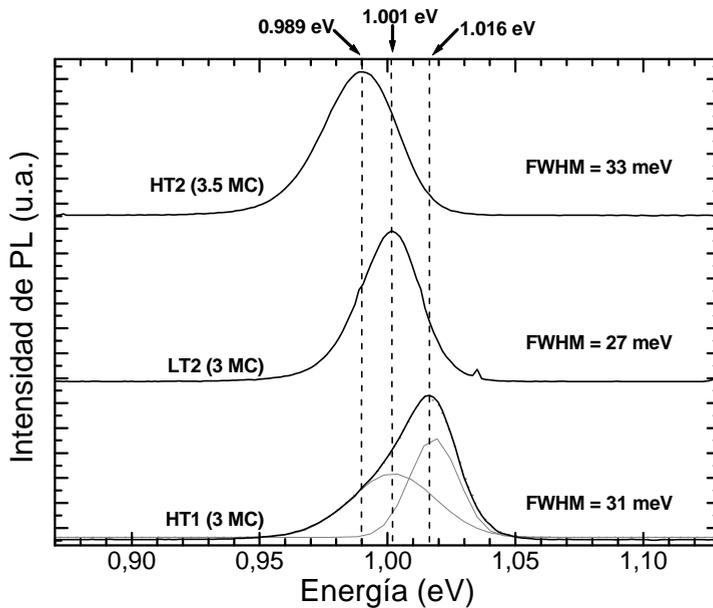
**Figura 5.1** Medidas de PL a 12 K de las muestras de pozos cuánticos de InAs/InP LT1-LT4 (entre paréntesis se indica la anchura nominal del pozo de InAs). En la tabla insertada se muestran la posición y la FWHM de los picos para cada muestra.

En la figura 5.1, además de los picos de PL correspondientes a los estados fundamentales de las muestras LT1-LT4, en el espectro de la muestra LT4 se observan otros dos picos de menor intensidad a más alta energía de emisión. Estos dos picos parecen corresponder a estados excitados. Este hecho lo podemos observar mejor en la figura 5.2, donde se ha representado las medidas de PL de la muestra LT4 en función de la potencia de excitación. Las gráficas se han representado normalizadas en el máximo, que corresponde al pico P0 o estado fundamental del pozo cuántico. Se observan claramente 3 picos en los espectros: P0, P1 y P2. La evolución de la intensidad del pico P1 con la potencia de excitación parece indicar que corresponde a un estado excitado de P0. Al ir aumentando la potencia, se aprecia un efecto de saturación del estado fundamental (P0) y la intensidad de PL del estado excitado (P1) empieza a ser más notable. El pico P2 no parece seguir la misma evolución que P1, más bien parece tener una dependencia inversa a la de P1. Seguramente la disminución de la intensidad del pico al aumentar la potencia pueda ser debido a efectos de calentamiento. Como la energía del pico P2 está bastante cerca del *gap* de la barrera (esta es InP, 1.42 eV), la probabilidad de que escapen portadores desde este estado hacia la barrera con un pequeño aumento de la temperatura es muy alta. En la tabla insertada en la figura 5.2 se muestran los valores de la posición de los diferentes picos y sus FWHM. Se observa que el pico P1 es más ancho e incluso más asimétrico que P0.

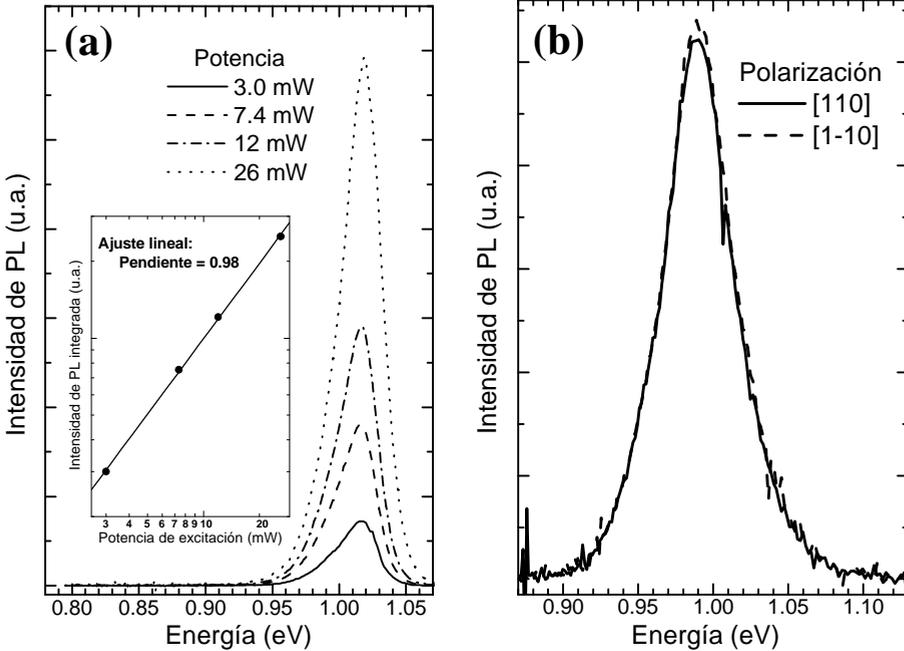


**Figura 5.2** Espectros de PL de la muestra LT4 (pozo de 5 MC de InAs/InP) en función de la potencia de excitación. En la tabla insertada se muestran la posición y anchura de los picos observados.

En la figura 5.3 se muestran los espectros de PL de las muestras LT2, HT1 y HT2. Se observa que la muestra HT1 emite a más alta energía que la muestra LT2 a pesar de haber depositado el mismo espesor nominal de InAs: 3 MC. La emisión a más alta energía puede ser debida a una reducción de la anchura del pozo durante el recubrimiento del pozo, aunque también puede ser debida a la producción de una aleación  $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$  en las intercaras durante la deposición de la capa de InAs y/o durante el recubrimiento con InP. Estas consecuencias deben estar relacionadas con los efectos de intercambio As/P, ya que la muestra HT1 ha crecido a más alta temperatura que la muestra LT2. En la muestra HT2 ocurre algo similar, aunque el espesor nominal de InAs depositado sea 3.5 MC su energía de emisión está muy próxima a la de la muestra LT2. Las FWHM de las bandas de PL correspondientes a las muestras fabricadas a la temperatura de sustrato de 515 °C son mayores que las realizadas a 380 °C. Esto parece indicar que los procesos de intercambio As/P provocan una mayor desuniformidad en la anchura y/o composición del pozo cuántico. Además, en la banda de PL de la muestra HT1 se observa una estructura de doble pico gaussiano, dándole una forma asimétrica. Uno de los picos está centrado prácticamente en la misma energía que el pico de PL de la muestra LT2 (1.001 eV) y tiene una FWHM de 39 meV. El otro pico está centrado en 1.018 eV y tiene una FWHM de 22 meV. El primer pico sí parece corresponder a un pozo cuántico de una anchura de 3 MC, pero el segundo pico parece ser efecto de los procesos causados por el crecimiento a alta temperatura.



**Figura 5.3** Comparación de las medidas de PL de las muestras HT1, HT2 y LT2. En línea punteada se indica la posición del máximo de intensidad de cada muestra. En línea continua gris se representan los picos gaussianos que se han ajustado a la banda de PL de la muestra HT1.



**Figura 5.4** Espectros de PL de la muestra HT1 medidos a diferente potencia de excitación (a), y con diferente polarización lineal (b). En la gráfica (a) se muestra insertada la representación en doble logarítmico de la intensidad integrada en función de la potencia de excitación junto a un ajuste lineal.

Por lo que sigue, centraremos nuestro estudio en la muestra HT1, cuya energía de emisión está en la misma región espectral que las muestras de hilos cuánticos estudiadas por PL y TRPL. La energía de emisión de esta muestra está en la misma región espectral que las muestras de hilos cuánticos fabricadas en las mismas condiciones, a una temperatura de sustrato de 515 °C.<sup>9</sup> Además, como la respuesta del sistema de medida de TRPL decae para longitudes de onda por encima de 1.3 μm, no es posible realizar medidas en pozos cuánticos de InAs/InP más anchos, como los de las muestras LT3 y LT4.

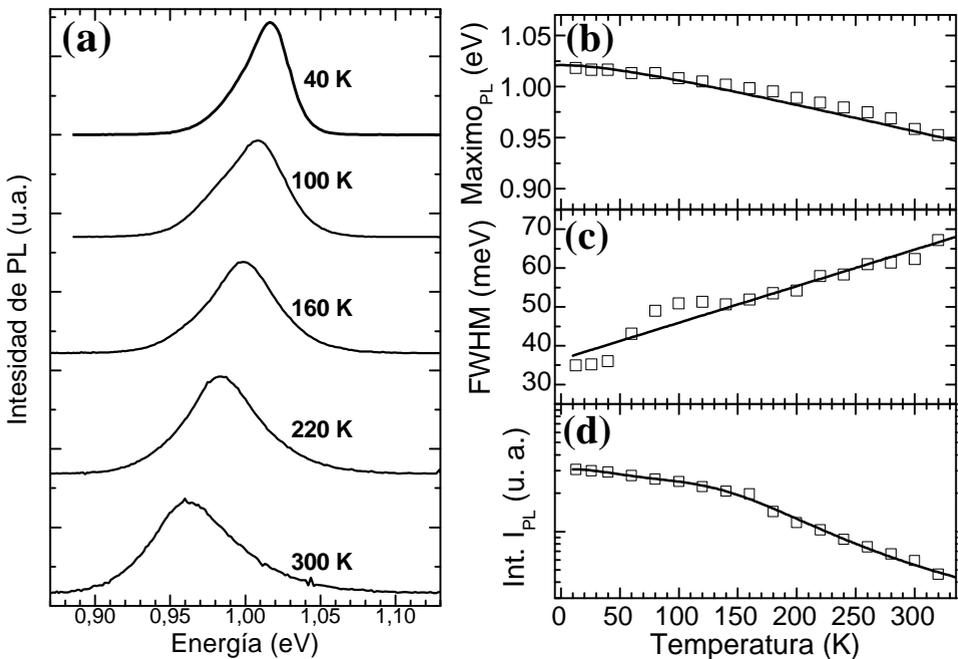
Si estudiamos la dependencia de la PL de la muestra HT1 con la potencia de excitación podremos averiguar si la recombinación radiativa proviene de la recombinación de excitones localizados o de portadores de carga libres (electrones y huecos). En la figura 5.4(a) se representan las medidas de PL a 12 K en función de la potencia de excitación de la muestra HT1. Insertada en la figura se muestra en escala logarítmica la intensidad integrada de la banda de PL ( $I_{PL}$ ) en función de la potencia de excitación. Es evidente que  $I_{PL}$  sigue un comportamiento que es proporcional al valor de la intensidad de excitación ( $I_{exc}$ ) elevado a una potencia:

$$I_{PL} \propto I_{exc}^b \tag{5.1}$$

Del ajuste lineal presentado en la figura 5.4(a) se obtiene el valor de  $b = 0.98$ . El comportamiento de la intensidad de la PL con la intensidad de excitación es relativamente fácil de explicar si se consideran las ecuaciones de balance para los procesos de recombinación.<sup>10</sup> A baja temperatura, la recombinación de excitones libres sigue una cinética de primer orden, por lo que se esperaría un exponente  $b = 1$ . Para la recombinación de portadores de carga casi-libres se obtendría  $b = 2$ , lo que suele ocurrir a altas temperaturas.<sup>10</sup> Se puede decir que en la emisión de PL de la muestra HT1 existe una alta contribución de excitones libres.

En la figura 5.4(b) se presentan las medidas de la banda de PL de la muestra HT1 haciendo pasar la señal de PL por el polarizador alineado a lo largo de las direcciones [110] y [1-10]. Se observa que la intensidad de PL es la misma en ambas direcciones, se puede decir que en la señal de PL no existe ningún grado de polarización, como suele ser típico en pozos cuánticos III-V [no existe anisotropía en el plano (001)]. Esto es diferente a lo que se observaría en las muestras de hilos cuánticos de InAs/InP (capítulo 6).

La figura 5.5(a) muestra espectros de PL de HT1 medidos a varias temperaturas. Se observa un desplazamiento de la banda de PL hacia bajas energías según se va aumentando la temperatura. Esto se puede ver mejor en la figura 5.5(b) donde se han representado los resultados experimentales junto a una curva que correspondería con



**Figura 5.5** A la izquierda: (a) Espectros de PL de la muestra HT1 medidos a varias temperaturas. A la derecha: (b) Posición del máximo, (c) anchura a media altura y (d) intensidad integrada de la banda de PL de la muestra HT1 en función de la temperatura.

un desplazamiento hacia el rojo desde 1.02 eV siguiendo la ley de Varshni para InAs. Se observa que la banda de PL difiere ligeramente de la evolución del *gap* de InAs masivo con la temperatura, aunque esto puede ser debido a que no se tiene un cristal masivo sino un pozo de InAs tensionado por InP.

En la figura 5.5(c) se muestra la evolución de la FWHM de la banda de PL en función de la temperatura. En pozos cuánticos semiconductores es típico observar un ensanchamiento de las medidas de PL debido a la interacción con los fonones de la red.<sup>11</sup> La forma de la evolución de la anchura sigue la ecuación (2.7). Si se realiza un ajuste con esta ecuación de las medidas mostradas en la figura 5.5(c) se obtiene que el mejor ajuste es una línea con un valor de la constante de interacción con fonones acústicos  $G_{ac} = 0.1 \text{ meV K}^{-1}$ . Este valor es menor que el del material masivo de InAs. La reducción de la interacción con fonones cuando disminuye la dimensionalidad ha sido observada experimentalmente en pozos cuánticos por otros autores.<sup>12</sup> En el capítulo 6, donde se van a discutir los resultados sobre los hilos cuánticos, se demostrará experimentalmente como la disminución de la dimensionalidad reduce todavía más la variación del ensanchamiento homogéneo (fonones acústicos) de la emisión con la temperatura.

La evolución de la intensidad integrada de toda la banda de PL se representa en la figura 5.5(d). De estos resultados se puede obtener información sobre las vías de recombinación no-radiativa que hacen disminuir la intensidad de emisión a alta temperatura. Para ello se ha realizado un ajuste de las medidas experimentales con la siguiente ecuación:<sup>10,13</sup>

$$I_{PL} = \frac{I_0}{1 + t_{rad} (G_1 e^{E_1/kT} + G_2 e^{E_2/kT})}, \quad (5.2)$$

donde se han considerado dos vías de recombinación no-radiativa con las energías de activación  $E_1$  y  $E_2$ . El parámetro  $I_0$  corresponde a la intensidad integrada a 0 K,  $t_{rad}$  es el tiempo de vida radiativo y  $1/G_1$  y  $1/G_2$  representan los tiempos característicos de la recombinación no-radiativa con la temperatura (o bien, a temperatura intermedia y elevada, respectivamente). Los parámetros que consiguen el mejor ajuste a las medidas se listan en la tabla 5.2. Sin embargo, interpretar estas energías de activación como correspondientes a procesos reales en la muestra HT1 podría ser errónea. La no consideración del aumento de  $t_{rad}$  al aumentar la temperatura en pozos cuánticos conlleva a una sobreestimación de las energías de activación deducidas.<sup>13,14</sup> Además, observando la representación semi-logarítmica de la intensidad integrada de la PL en la figura 5.5(d) parece que siga una dependencia lineal, con un cambio de pendiente entre las temperaturas 150-160 K. Este decaimiento exponencial de la intensidad con la temperatura se observa en sistemas desordenados.<sup>15</sup> Si estudiamos los

**Tabla 5.2** Parámetros de ajuste a la ec. (5.2) de las medidas de la intensidad integrada de PL de la muestra HT1 en función de la temperatura.

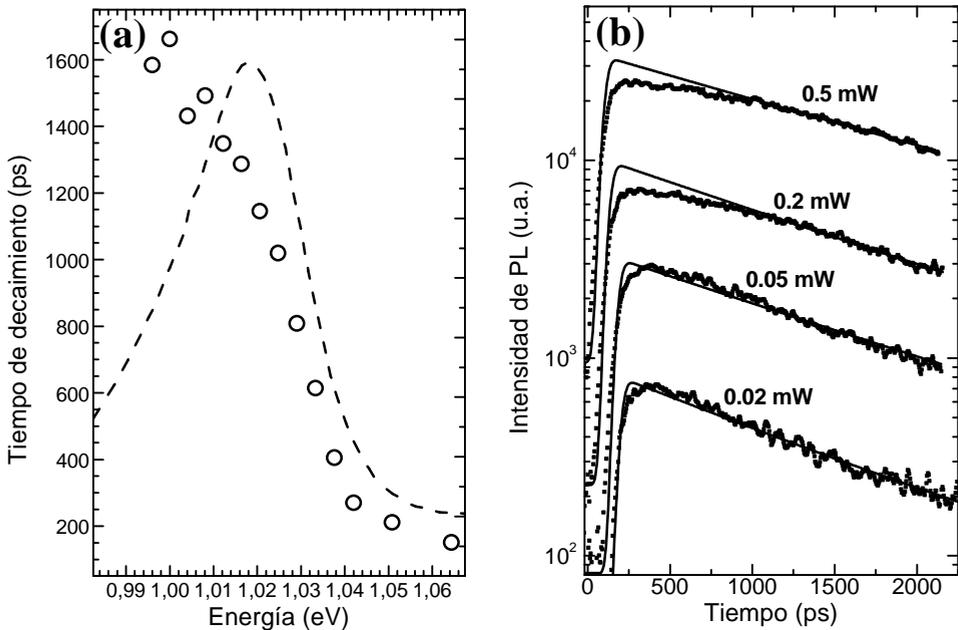
$E_1$	$8 \pm 2 \text{ meV}$
$E_2$	$70 \pm 6 \text{ meV}$
$t_{rad} G_1$	$64 \pm 17$
$t_{rad} G_2$	$0.57 \pm 0.16$

resultados de TRPL podemos obtener más información sobre los efectos de localización que presentan este tipo de sistemas desordenados.

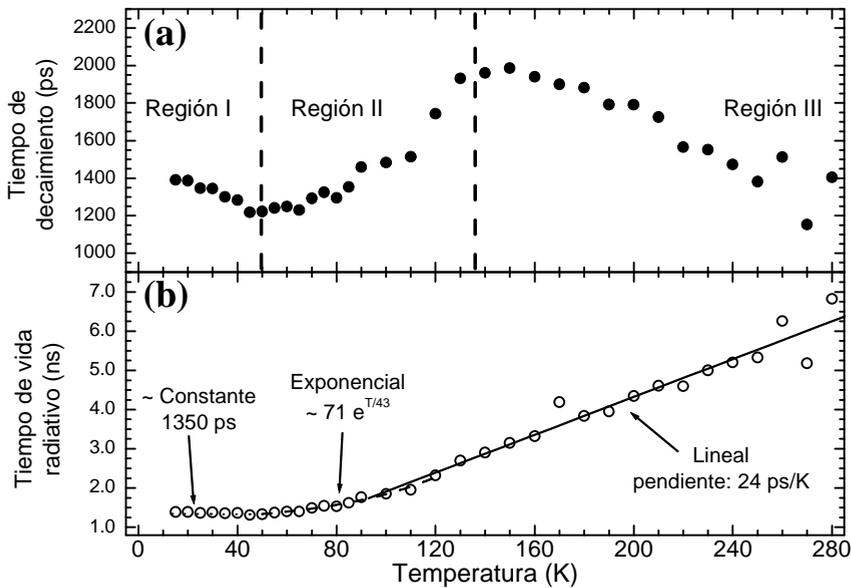
### 5.2.2 Fotoluminiscencia resuelta en tiempo

En las medidas de los transitorios de la PL a 12 K y a baja potencia de excitación (0.02 mW) se observa una fuerte dependencia con la energía de detección [ver figura 5.6(a)]. Dentro del rango del barrido de la energía de detección 1.064 – 0.996 eV de la banda de emisión de PL, medimos tiempos de decaimiento ( $t_d$ ) desde 110 hasta 1600 ps. Esta fenomenología es también característica de la localización excitónica por efectos de desorden (fluctuaciones de espesor o de composición),<sup>16</sup> tal y como se ha observado en el sistema InGaP/GaAs en trabajos previos.<sup>17</sup> La recombinación de excitones localizados por desorden se puede modelizar mediante el concepto de borde de movilidad (dependiente de la temperatura). Por debajo de éste los excitones localizados dominan la recombinación y los tiempos son típicamente largos. Por encima del borde de movilidad, los excitones casi-libres dominan la recombinación y los tiempos son cortos. Si, además, la energía de un excitón de alta energía coincide con niveles excitados o de su continuo (transiciones banda-banda), entonces el tiempo puede ser todavía menor.

Al aumentar la potencia de excitación se llegan a observar efectos de saturación en los transitorios. En la figura 5.6(b) se muestran las medidas de TRPL a varias



**Figura 5.6** (a) Medida del tiempo de decaimiento de la PL a 12 K y con una potencia de excitación de 0.02 mW en función de la energía de detección. (b) Transitorios de la PL medida en 1.016 eV en función de la potencia de excitación.



**Figura 5.7** Evolución con la temperatura de: (a) el tiempo de decaimiento y (b) tiempo de vida radiativo de la emisión de PL de la muestra HT1.

potencias de excitación. Vemos que por encima de los 0.05 mW ya se observan los efectos de saturación en la curva del transitorio. Hay que tener en cuenta que las potencias aquí indicadas no son comparables a las utilizadas en los experimentos de PL de la figura 5.4(a), ya que las densidades de potencia no son las mismas. Esto se debe a que se ha utilizado una lente de 100 mm y un objetivo 10x para la focalización del haz láser de excitación en los experimentos de PL y TRPL, respectivamente. Así, las potencias indicadas en la figura 5.6(b) se podrían trasladar a las de la figura 5.4(a) multiplicando aproximadamente por un factor 100.

La fuerte dependencia de  $t_d$  con la energía de detección inducirá un mayor error en las medidas de TRPL en función de la temperatura, ya que la banda de PL se desplaza hacia bajas energías con la temperatura. De esta forma, se procede a seguir el máximo de la banda de PL con la temperatura, pero incluso así, con la dependencia tan fuerte que existe con la energía de detección, se puede obtener un error de subestimación o sobreestimación de  $t_d$  del orden de 100 ps si la longitud de onda de detección se desvía 5 nm del máximo exacto a cada T.

En la figura 5.7(a) se muestra la evolución de  $t_d$  siguiendo el máximo de la banda de PL (1.017 eV a 10 K). Claramente se distinguen tres regiones de temperaturas. A muy baja temperatura (< 50K, Región I)  $t_d$  disminuye lentamente, pero luego sufre un aumento que parece exponencial al subir la temperatura hasta llegar aproximadamente hasta los 130 -140 K (Región II). A partir de este punto, si se sigue aumentando la temperatura,  $t_d$  vuelve disminuir (Región III).

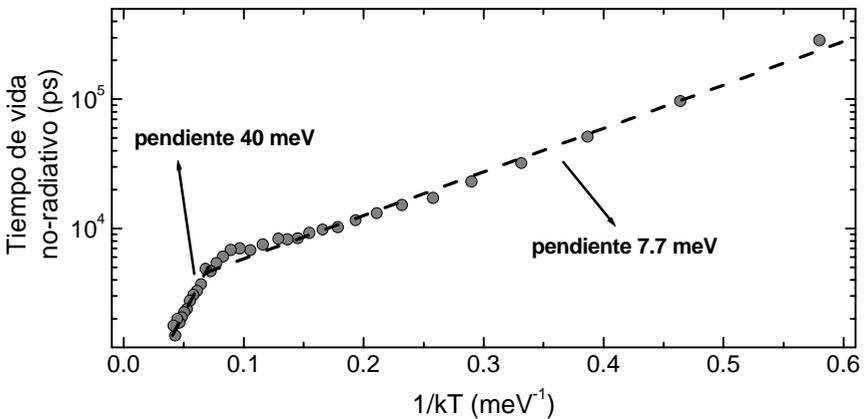
En pozos cuánticos se suele medir un aumento de  $t_d$  a bajas temperatura debido al aumento del tiempo de vida radiativo con la temperatura.<sup>14,18</sup> Para averiguar qué ocurre en nuestro caso se procede a calcular los tiempos de vida radiativo y no-radiativo ( $t_{rad}$  y  $t_{nr}$ , respectivamente) a partir de las medidas del tiempo de decaimiento [figura 5.7(a)] y de la intensidad de la PL [figura 5.5(d)] en función de la temperatura. El  $t_d$  que medimos está compuesto por los tiempos de vida radiativo y no-radiativo en la forma

$$\frac{1}{t_d} = \frac{1}{t_{rad}} + \frac{1}{t_{nr}}, \quad (5.3)$$

y, suponiendo que la eficiencia radiativa externa es igual que la eficiencia radiativa interna, la dependencia con la temperatura de la intensidad de PL se puede escribir como

$$I_{PL}(T) = I_0 \frac{t_d(T)}{t_{rad}(T)}. \quad (5.4)$$

Así, si se supone que a baja temperatura sólo tenemos contribución de la recombinación radiativa, es decir  $I_0 = I_{PL}(12 \text{ K})$ , utilizando las ecuaciones (5.3) y (5.4) se obtiene la evolución de  $t_{rad}$  y  $t_{nr}$  con la temperatura.<sup>19</sup> En la figura 5.7(b) se muestra la evolución de  $t_{rad}$ . Se observa que a muy baja temperatura, coincidiendo con la Región I de la figura 5.7(a),  $t_{rad}$  se mantiene prácticamente constante a 1350 ps con la temperatura, hecho que ocurre normalmente con excitones fuertemente ligados en muestras que contienen puntos cuánticos.<sup>20</sup> Esto indica una fuerte localización por desorden a baja temperatura en nuestras muestras de pozo cuántico. Para temperaturas por encima de los 50 K ya se empieza a observar un incremento de  $t_{rad}$  con la



**Figura 5.8** Representación de Arrhenius de la evolución del tiempo de vida no-radiativo con la temperatura obtenido de las medidas de PL y TRPL de la muestra HT1 donde se observan dos zonas con pendientes distintas.

temperatura. Primero, entre los 50 y 100 K, la dependencia parece exponencial, comportamiento típico en pozos cuánticos.<sup>14</sup> Al seguir aumentando la temperatura, la dependencia parece ser más bien lineal con la temperatura, con una pendiente de 24 ps/K. Esto querría decir que los excitones en el pozo cuántico por debajo de los 50 K están fuertemente localizados y por encima de los 50 K comienza el proceso de deslocalización. A partir de los 100 K se puede decir que la recombinación estaría dominada por excitones casi-libres. Una estimación para el valor medio de la energía de localización de los excitones localizados, es decir la energía media que haría falta suministrar al excitón para saltar al estado casi-libre, sería la energía térmica  $kT$  a 50 K, que son unos 4 meV.

La evolución de  $t_{nr}$  con la temperatura se muestra en la representación de Arrhenius de la figura 5.8. Se observan dos zonas con pendientes distintas, una a baja temperatura ( $< 110$  K) y otra a alta temperatura ( $> 130$  K). Estas dos zonas parecen corresponderse con las regiones II y III de la figura 5.7(a). Según la ecuación (2.8), si realizamos un ajuste lineal en cada una de las zonas podemos obtener la energía de localización en cada caso. A bajas temperaturas obtenemos una energía localización de  $7.7 \pm 0.2$  meV y a altas temperaturas  $40 \pm 2$  meV. El valor de 7.7 meV podría corresponderse con la energía necesaria para que los excitones escapasen de las zonas de localización, esto es, mínimos locales de potencial por fluctuaciones de espesor del pozo. El mayor valor, 40 meV, es muy pequeño en comparación al esperado para un escape térmico de tipo ambipolar, como sucede en el sistema InGaAs/InP en acuerdo de malla, para el que se esperaría un valor próximo a los 200 meV. Podríamos bien asociarlo al escape unipolar de electrones, como propondremos también para los hilos cuánticos, o bien a la recombinación no-radiativa de los defectos de intercara a través de la participación de fonones ópticos.

Si comparamos los valores de las energías de activación obtenidas de los experimentos de PL (tabla 5.2) con los obtenidos aquí a partir de la evolución con la temperatura de  $t_{nr}$  (figura 5.8), vemos que el valor de  $E_1 = 8$  meV es muy similar al de 7.7 meV pero no ocurre lo mismo con el valor de  $E_2 = 70$  meV. Este contraste entre los resultados puede deberse a la no consideración de la variación de  $t_{rad}$  con la temperatura, que es más relevante a alta temperatura, donde la segunda energía de activación está implicada.

### 5.3 Conclusiones

Al comparar los resultado de fotoluminiscencia de las diferentes muestras de pozos cuánticos de InAs/InP, hemos observado que la temperatura de crecimiento afecta a la banda de emisión. Este efecto, al igual que ocurre en hilos cuánticos de InAs/InP como veremos en el siguiente capítulo, es debido a la fuerte dependencia con la temperatura del intercambio As/P durante el crecimiento (ver sección 4.3). Las anchuras de emisión más anchas observadas en las muestras fabricadas a más alta temperatura parecen indicar una mayor desuniformidad en la composición, pudiendo tener pozos cuánticos de InAsP.

La recombinación excitónica en los pozos cuánticos InAs/InP parece estar dominada por una dinámica entre excitones localizados y casi-libres. La existencia de estos excitones localizados está relacionada con fluctuaciones de anchura y composición del pozo de InAs. Los resultados de fotoluminiscencia resuelta en tiempo siguen un comportamiento similar al descrito por modelos aplicados a muestras de pozo cuántico en los que se considera un borde de movilidad. Por encima de la energía de emisión de dicho borde de movilidad los excitones se comportan como excitones casi-libres y por debajo como excitones localizados. Este comportamiento ha sido observado en muestras de pozos cuánticos de InGaP/GaAs en trabajos anteriores. Como veremos más adelante, esta dinámica entre estados localizados y libres también se observa en los hilos cuánticos de InAs/InP.

## Bibliografía

- <sup>1</sup> Z. Sobiesierski, S. A. Clark, and R. H. Williams, A. Tabata, T. Benyattou, G. Guillot, M. Gendry, G. Hollinger y P. Viktorovitch, *Observation of photoluminescence from InAs surface quantum wells grown on InP(100) by molecular beam epitaxy*, Appl. Phys. Lett. **58**, 1863 (1991).
- <sup>2</sup> M. Hopkinson, J. P. R. David, P. A. Claxton y P. Kightley, *Growth of strained InAs/InP quantum wells by molecular beam epitaxy*, Appl. Phys. Lett. **60**, 841 (1991).
- <sup>3</sup> H. Banvillet, E. Gil, A. M. Vasson, R. Cadoret, A. Tabata, T. Benyatou y G. Guillot, *Epitaxial growth and photoluminescence investigations of InP/InAs quantum wells grown by hydride vapor phase epitaxy*, Proc. SPIE Int. **1361** Conf. on Physical Concepts of Materials for Optoelectronic Device Application, Aachen, Alemania, 1990.
- <sup>4</sup> J. Tulkki y A. Heinämäki, *Confinement effect in a quantum well dot induced by an InP stressor*, Phys. Rev. B **52**, 8239 (1995).
- <sup>5</sup> B. Alén, J. Martínez-Pastor, A. García-Cristóbal, L. González y J. M. García, *Optical transitions and excitonic recombination in InAs/InP self-assembled quantum wires*, Appl. Phys. Lett. **78**, 4025 (2001).
- <sup>6</sup> P. Paki, R. Leonelli, L. Isnard y R. A. Masut, *Exciton resonances in ultrathin InAs/InP quantum wells*, Appl. Phys. Lett. **74**, 1445 (1999).
- <sup>7</sup> C. Rudamas, *Caracterización óptica de estructuras cuánticas semiconductoras InGaP/GaAs e InAs/GaAs para zonas activas de diodos láser* (Tesis Doctoral, Facultad de Física, Universidad de Valencia, 2002).
- <sup>8</sup> T. Y. Wang y G. B. Stringfellow, *Strain effects on Ga<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>As/InP single quantum wells grown by organometallic vapor-phase epitaxy with 0 < x < 1*, J. Appl. Phys. **67**, 344 (1990).
- <sup>9</sup> D. Fuster, M. U. González, L. González, Y. González, T. Ben, A. Ponce, S. I. Molina y J. Martínez-Pastor, *Size control of InAs/InP(001) quantum wires by tailoring P/As exchange*, Appl. Phys. Lett. **85**, 1424 (2004).
- <sup>10</sup> A. Chiari, M. Colocci, F. Fermi, Y. Li, R. Querzoli, A. Vinattieri y W. Zhuang, *Temperature dependence of the photoluminescence in GaAs-GaAlAs multiple quantum well structures*, Phys. Stat. Sol. (b) **147**, 421 (1988).
- <sup>11</sup> J. Lee, E. S. Koteles y M. O. Vassel, *Luminescence linewidths of excitons in GaAs quantum wells below 150 K*, Phys. Rev. B **33**, 5512 (1986).

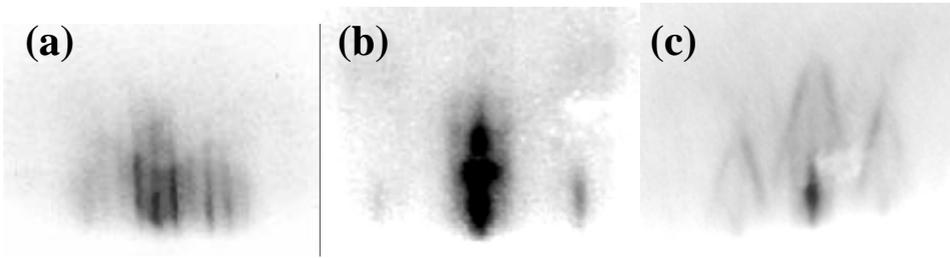
- <sup>12</sup> H. Qiang, F. H. Pollak, C. Mo. Sotomayor Torres, W. Leitch, A. H. Kean, M. A. Stroschio, G. J. Iafrate y K. W. Kim, *Size dependence of the thermal broadening of the exciton linewidth in GaAs/Ga<sub>0.7</sub>Al<sub>0.3</sub>As single quantum wells*, Appl. Phys. Lett. **61**, 1411 (1992).  
Y. J. Chen, E. S. Koteles, J. Lee, J. Y. Chi y B. S. Elman, SPIE Quantum well and superlattice physics **792**, 162 (1987).
- <sup>13</sup> E. M. Daly, T. J. Glynn, J. D. Lambkin, L. Considine y S. Walsh, *Behavior of In<sub>0.48</sub>Ga<sub>0.52</sub>P/(Al<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>)<sub>0.52</sub>In<sub>0.48</sub>P quantum-well luminescence as a function of temperature*, Phys. Rev. B **52**, 4696 (1995).
- <sup>14</sup> M. Gurioli, J. Martínez-Pastor, M. Colocci, Ch. Deparis, B. Chastaingt y J. Massies, *Thermal escape of carriers out of GaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As quantum-well structures*, Phys. Rev. B **46**, 6922 (1992).
- <sup>15</sup> M. Kapoor, V. A. Singh y G. K. Johri, *Origin of the anomalous temperature dependence of luminescence in semiconductor nanocrystallites*, Phys. Rev. B **61**, 1941 (2000).
- <sup>16</sup> R. Zimmermann y E. Runge, *Excitons in Narrow Quantum Wells: Disorder Localization and Luminescence Kinetics*, Phys. Status Solidi A **164**, 511 (1997).
- <sup>17</sup> C. Rudamas, J. Martínez-Pastor, L. González, A. Vinattieri y M. Colocci, *Exciton kinetics and luminescence in disordered In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>P/GaAs quantum wells*, Phys. Status Solidi C **0**, 1429 (2003).
- <sup>18</sup> J. Feldmann, G. Peter, E. O. Göbel, P. Dawson, K. Moore, C. Foxon y R. J. Elliot, *Linewidth dependence of radiative exciton lifetimes in quantum wells*, Phys. Rev. Lett. **59**, 2337 (1987).
- <sup>19</sup> M. Colocci, M. Gurioli y J. Martínez-Pastor, *Exciton relaxation dynamics in quantum well heterostructures*, J. Phys. IV **3**, 3 (1993).
- <sup>20</sup> H. Gotoh, H. Ando y T. Takagahara, *Radiative recombination lifetime of excitons in thin quantum boxes*, J. Appl. Phys. **81**, 1785 (1997).

## 6 Hilos cuánticos InAs/InP

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos durante el desarrollo de la tesis sobre los hilos cuánticos InAs/InP (001). Primero se explicarán los procesos seguidos durante el crecimiento por MBE de las muestras de hilos cuánticos. Los resultados se dividen en dos partes principales. En la primera parte se hablará de los procesos de crecimiento de los hilos cuánticos que se han llevado a cabo y que producen cambios morfológicos en los mismos y por consiguiente en la emisión de PL. En la segunda parte se muestran los resultados de PL y TRPL en función de la temperatura y la potencia de excitación, en detalle, presentando además un modelo basado en ecuaciones de balance para explicar dichos resultados.

### 6.1 Crecimiento de los hilos cuánticos InAs/InP(001)

Durante la deposición de InAs para el crecimiento de los hilos cuánticos sobre substratos de InP(001) por MBE puede producirse un intercambio entre los elementos V de la superficie y el flujo proveniente de la célula correspondiente, es decir entre el arsénico y el fósforo en la superficie (intercambio As/P). También se producirá el mismo efecto pero a la inversa cuando se recubran los hilos cuánticos con InP, es decir, intercambio entre el fósforo y el arsénico de la superficie (intercambio P/As). Estos procesos de intercambio son muy importantes durante la fabricación de las nanoestructuras, puesto que generan en las intercaras capas involuntarias de  $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$ , y determinan la cantidad total de material que se incorpora en las nanoestructuras, es decir su tamaño,<sup>1</sup> su composición exacta y, por consiguiente, la longitud de onda de emisión.<sup>2,3</sup> En el capítulo 4 ya se han introducido estos efectos. Más adelante veremos cómo utilizar estos procesos en beneficio propio para controlar la longitud de onda de emisión.



**Figura 6.1** Evolución del diagrama de difracción RHEED en la dirección [1-10] siguiendo el proceso de crecimiento de los hilos cuánticos de InAs/InP: (a) superficie plana de InP(001), (b) superficie plana de InAs depositado sobre el InP, y (c) formación de los hilos cuánticos.

El proceso de intercambio P/As afectará a la cantidad de InAs que ha crecido realmente en la superficie, que será diferente a la suministrada por la célula de indio, que depende de la velocidad de deposición  $r_g(\text{InAs})$  en unidades de MC/s. Así, el espesor crítico ( $q_c$ ) de InAs, o cantidad necesaria de InAs para que se formen los hilos cuánticos, depende fuertemente de la cantidad de intercambio As/P. El intercambio entre As y P depende de los parámetros de crecimiento como la temperatura del sustrato,<sup>4</sup> el flujo de arsénico y la velocidad de crecimiento  $r_g(\text{InAs})$ . La dependencia con  $r_g(\text{InAs})$  está relacionada con el tiempo durante el cual la superficie de InP está expuesta al flujo de arsénico durante la deposición de la capa de InAs.

Por este motivo, las muestras estudiadas en este trabajo han crecido en distintas condiciones experimentales y, en particular, se han definido dos procesos extremos para el crecimiento de los hilos cuánticos:

- (1) Deposición de InAs a baja velocidad de crecimiento,  $r_g(\text{InAs}) \sim 0.1$  MC/s, a la temperatura de sustrato de 515 °C, suficientemente alta para que se formen los hilos cuánticos durante la deposición de InAs, siendo observable el momento de la formación de los hilos cuánticos mediante el patrón de difracción RHEED. Como se utiliza un valor bajo de  $r_g(\text{InAs})$  se puede controlar de forma muy fiable que la cantidad de InAs suministrada corresponda justamente con la necesaria para que se formen los hilos cuánticos auto-ensamblados. Estas condiciones experimentales (baja velocidad deposición InAs y alta temperatura de sustrato) favorecen el intercambio As/P.
- (2) Deposición de InAs a mayor velocidad de crecimiento,  $r_g(\text{InAs}) \sim 0.5$  MC/s, a la temperatura de sustrato de 380 °C. En estas condiciones se depositan unas 2.5 MC y después se eleva la temperatura del sustrato a 515 °C manteniéndola 1 minuto (recocido), observando así la formación de los hilos con el RHEED. Estas condiciones experimentales (mayor velocidad deposición InAs y baja temperatura de sustrato) inhiben el intercambio As/P.

Nuestros resultados muestran que si utilizamos el proceso de crecimiento (1) obtenemos un  $q_c = 1.7$  MC, y si utilizamos el (2) hay que depositar un  $q_c = 2.5$  MC para poder observar la formación de los hilos en el diagrama RHEED tras el recocido. No obstante, con independencia del proceso seguido para la formación de hilos cuánticos, la morfología de los hilos cuánticos que se obtienen es la misma.

En la figura 6.1 se muestra la evolución de la imagen de la pantalla del RHEED en la dirección  $[1-10]$  siguiendo el proceso de crecimiento (1): (a) superficie de InP a alta temperatura antes de depositar InAs, (b) superficie plana de InAs antes de la formación de los hilos cuánticos, y (c) formación de los hilos cuánticos.

La aparición de líneas oblicuas en el diagrama de difracción correspondiente a la formación de los hilos está relacionada con las facetas cristalinas de los hilos.<sup>5</sup>

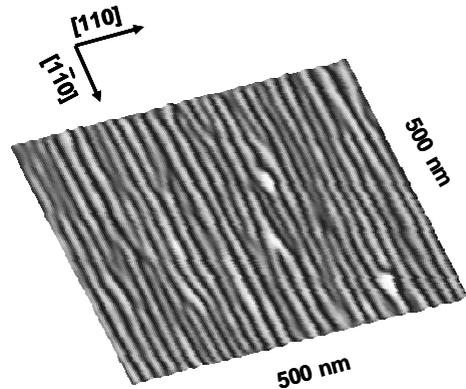
En la figura 6.2 se muestra una imagen tridimensional obtenida con el AFM. Se observan hilos cuánticos con alturas de alrededor de 1.5 nm paralelos a la dirección  $[1-10]$  con una periodicidad de unos 17 nm.<sup>6</sup> A lo largo de un hilo se observan fluctuaciones de altura de hasta 1 nm y su longitud puede llegar a ser de 1  $\mu\text{m}$ .<sup>6</sup>

Hemos diseñado dos tipos de muestras dependiendo de las técnicas de caracterización con las que van a ser estudiadas. Para realizar la caracterización por AFM de los hilos cuánticos el crecimiento finaliza justo después de la formación de éstos, pero para la caracterización óptica se ha de depositar una capa de InP que cubra los hilos cuánticos de InAs. De esta forma tendremos el gap del InAs confinado con barreras del gap del InP. Esta capa suele ser de unas pocas decenas de nanómetros.

## 6.2 Control sobre el tamaño y la emisión óptica.

Para la implementación en dispositivos de los hilos cuánticos de InAs/InP sería ventajoso tener un buen control en el crecimiento para obtener la longitud de onda de emisión deseada. Para conseguir esto hay que poder ajustar el tamaño de los hilos durante el crecimiento, ya que, como hemos visto en el capítulo 2, la energía de emisión de PL de los hilos cuánticos depende principalmente de su altura.

Se han estudiado tres procedimientos diferentes para conseguir cambiar el tamaño de los hilos durante el crecimiento. Un procedimiento consiste en variar el tamaño de los hilos cuánticos variando la cantidad de material de InAs depositado (procedimiento A). Los otros dos procedimientos están relacionados con el intercambio de átomos del elemento V en la superficie: en un caso con el intercambio As/P durante la deposición del InAs sobre la superficie de InP (procedimiento B), y en el



**Figura 6.2** Imagen de AFM de la topografía de los hilos cuánticos autoensamblados de InAs/InP (001).

otro caso con el intercambio P/As en el momento de depositar encima de los hilos de InAs la capa de recubrimiento de InP (procedimiento C).

Antes de mostrar los resultados, se van a describir los detalles del crecimiento de las diferentes series de muestras fabricadas siguiendo los procedimientos utilizados para ajustar el tamaño de los hilos cuánticos.

### 6.2.1 Descripción de las muestras de hilos cuánticos estudiadas

En todas las muestras, antes de la formación de las nanoestructuras, se deposita la capa intermedia o *buffer layer* de InP de unos 200 nm. En las muestras destinadas a la caracterización óptica se deposita además una capa de recubrimiento de InP de 20 nm de espesor sobre los hilos cuánticos. Algunos parámetros de crecimiento fueron comunes entre las diferentes muestras:  $BEP(As_4) = 4.0 \cdot 10^{-6}$  mbar,  $BEP(P_2) = 3.5 \cdot 10^{-6}$  mbar, velocidad de crecimiento de la capa de recubrimiento de InP  $r_g(\text{InP}) = 1$  MC/s. Otros parámetros, como  $r_g(\text{InAs})$ , la cantidad total de InAs depositada  $q(\text{InAs})$ , temperatura del sustrato durante la deposición del InAs  $T_{\text{InAs}}$ , o la temperatura del sustrato cuando crece la capa de recubrimiento de InP  $T_{\text{CAP}}$ , fueron modificados en función del diseño de la muestra. Las muestras se agrupan en tres series, correspondientes a los procedimientos seguidos.

La serie A consiste en cuatro muestras con diferente  $q(\text{InAs}) = 2.5, 3.3, 4.3, \text{ y } 5.3$  MC (muestras A1, A2, A3 y A4 respectivamente), manteniendo constantes los demás parámetros de crecimiento:  $T_{\text{InAs}} = 380$  °C,  $r_g(\text{InAs}) = 0.5$  MC/s y  $T_{\text{CAP}} = 380$  °C. En estas condiciones,

**Tabla 6.1** Parámetros de crecimiento de las muestras diseñadas para el estudio de los procesos que intervienen en el tamaño de los hilos cuánticos auto-ensamblados: cantidad de InAs depositada ( $q$ ), expresada en MC, velocidad de deposición de InAs ( $r_g$ ), en MC/s, temperatura del sustrato durante la deposición de la capa de InAs ( $T_{\text{InAs}}$ ) y la temperatura del sustrato durante el crecimiento de la capa de recubrimiento de InP ( $T_{\text{CAP}}$ ). El asterisco en  $T_{\text{InAs}}$  indica que, después de la deposición de la capa de InAs a esa temperatura, las muestras fueron recocidas a 515 °C durante un minuto para la formación de los hilos cuánticos.

Muestra	$q(\text{InAs})$ en MC	$r_g(\text{InAs})$ en MC/s	$T_{\text{InAs}}$ (°C)	$T_{\text{CAP}}$ (°C)
A1	2.5	0.5	380*	380
A2	3.3	0.5	380*	380
A3	4.3	0.5	380*	380
A4	5.3	0.5	380*	380
B1	1.8	0.5	515	380
B2/C3	1.6	0.1	515	380
C1	1.6	0.1	515	515
C2	1.6	0.1	515	470

como se ha explicado antes, la formación de los hilos cuánticos se consigue al elevar la temperatura del sustrato a 515 °C durante un minuto después de la deposición de la capa de InAs. Muestras similares a esta serie fueron fabricadas sin la capa de recubrimiento de InP para realizar medidas de topografía sobre la superficie con el AFM.

Las series B y C fueron diseñadas para aprovechar los procesos de intercambio de átomos de elemento V en la superficie. En este caso  $T_{\text{InAs}}$  se mantuvo lo suficientemente alta (515 °C) para permitir la formación de los hilos

cuánticos durante la deposición de InAs. Como hemos visto antes, mediante este proceso de crecimiento de los hilos se puede determinar durante el crecimiento de InAs  $q_C$ , el espesor crítico para la formación de hilos cuánticos, mediante la transición en el patrón de difracción del RHEED.

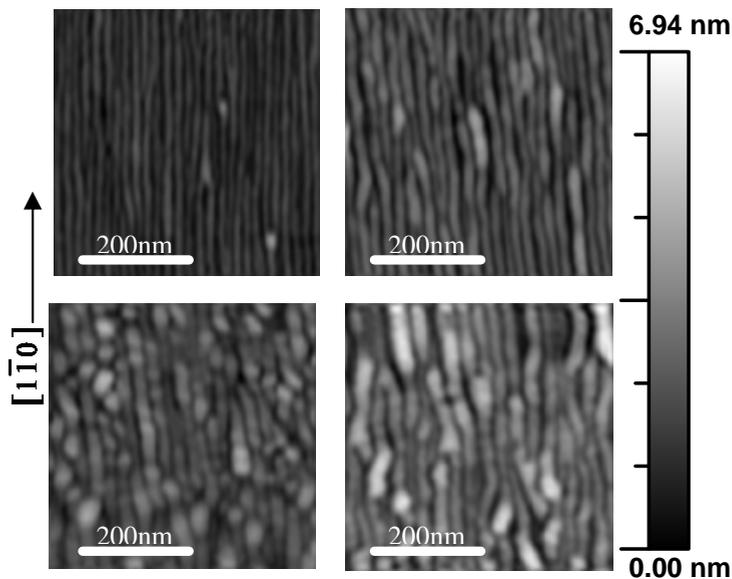
En particular, la serie B consiste en dos muestras donde el parámetro que se varió fue la velocidad de deposición de InAs,  $r_g(\text{InAs}) = 0.5$  y  $0.1$  MC/s (muestras B1 y B2 respectivamente). Los demás parámetros de crecimiento se mantuvieron constantes,  $q(\text{InAs}) = q_C$ ,  $T_{\text{InAs}} = 515$  °C y  $T_{\text{CAP}} = 380$  °C.

La serie C consiste en tres muestras diseñadas de la misma forma hasta la formación de los hilos cuánticos pero con diferentes valores para la temperatura del sustrato (HT, MT y LT en el capítulo 4) durante el crecimiento de la capa de recubrimiento de InP:  $T_{\text{CAP}} = 515, 470,$  y  $380$  °C (muestras C1, C2 y C3 respectivamente). El resto de parámetros de crecimiento fueron:  $r_g(\text{InAs}) = 0.1$  MC/s,  $q(\text{InAs}) = q_C$  y  $T_{\text{InAs}} = 515$  °C.

Los parámetros de crecimiento usados en las tres series de muestras aquí descritas se listan en la tabla 6.1. A continuación se muestran los resultados de estas tres series de muestras.

### 6.2.2 Resultados procedimiento A: variación de la cantidad de InAs depositada

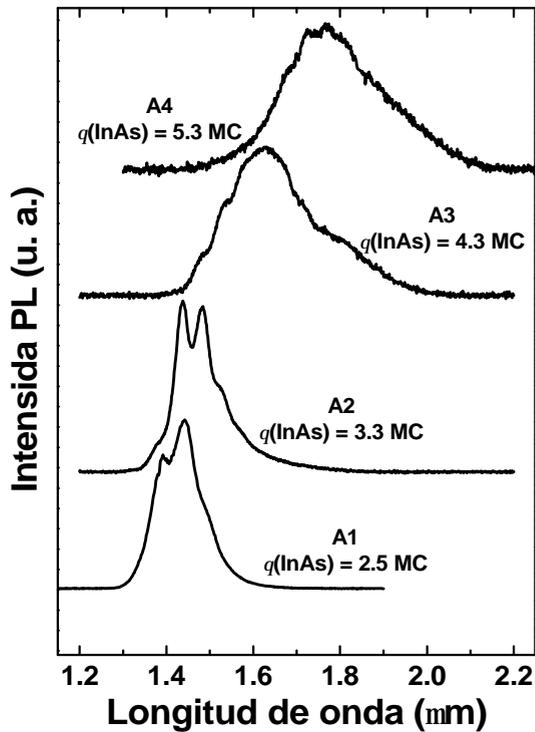
Las imágenes obtenidas por AFM de las muestras sin recubrimiento de InP siguiendo este procedimiento se muestran en la figura 6.3. Para los espesores de InAs



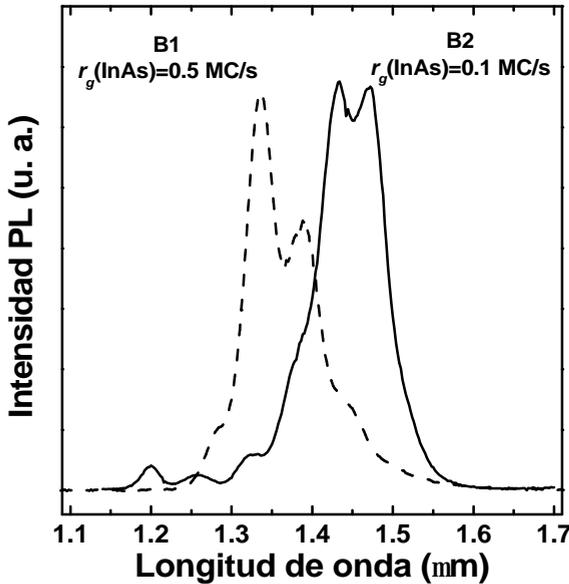
**Figura 6.3** Imágenes de AFM de  $500 \times 500$  nm de las cuatro muestras de hilos cuánticos de InAs con diferentes espesores de InAs depositado:  $q(\text{InAs}) = 2.5, 3.3, 4.3,$  y  $5.3$  MC (desde arriba-izquierda a abajo-derecha). Las cuatro imágenes tienen la misma barra de escala para el eje z.

depositado  $q(\text{InAs}) = 2.5, 3.3, 4.3,$  y  $5.3$  MC, se observan distribuciones de los hilos cuánticos con periodos de 18, 23, 29 y 31 nm, y altura media de 1.2, 1.8, 2.1 y 2.5 nm, respectivamente. Los hilos cuánticos siguen estando orientados a lo largo de la dirección [1-10] en las cuatro muestras, y se observa que sus dimensiones, anchura y altura, aumenta con la cantidad nominal depositada de InAs. Además, los hilos cuánticos llegan a ser más y más irregulares al aumentar la cantidad de InAs depositada. Se puede observar un aumento de la densidad de islas tridimensionales coexistiendo con los hilos cuánticos.<sup>7</sup> La formación de estas estructuras de tipo punto cuántico está probablemente relacionada con las fluctuaciones de espesor a lo largo de los hilos: en algunas áreas el espesor local llega a ser suficiente para alcanzar el espesor crítico al cual la relajación elástica a lo largo de la dirección [1-10] tiene lugar. En esta situación, mientras los hilos cuánticos relajan la tensión a lo largo de la dirección [110] manteniéndose tensados a lo largo de la dirección [1-10],<sup>8,9</sup> las estructuras de tipo punto cuántico relajan la tensión a lo largo de ambas direcciones [110] y [1-10].

La figura 6.4 muestra los espectros de PL de las muestras de la serie A medidas a una temperatura de 12 K. Se observa un desplazamiento de la emisión hacia longitudes de onda más largas cuando el espesor de la capa de InAs aumenta, cambiando el pico máximo del espectro de PL de 1.40 a 1.75  $\mu\text{m}$ . Este cambio en la longitud de onda de emisión puede ser explicado por el aumento de la altura media de las nanoestructuras debido a la mayor cantidad de InAs involucrado en la formación de los hilos cuánticos (como se puede ver en la figura 6.3). Al mismo tiempo, los valores medidos de la FWHM claramente marcan una frontera entre las muestras con  $q(\text{InAs}) = 3.3$  MC y  $q(\text{InAs}) = 4.3$  MC. Para  $q(\text{InAs}) \leq 3.3$  MC, se observa en el espectro de PL componentes gaussianas estrechas (25 – 35 meV) relacionadas con las fluctuaciones de 1 MC en la altura de los hilos.<sup>10,11</sup> Por el contrario, para  $q(\text{InAs}) \geq 4.3$  MC, las diferentes contribuciones al espectro de PL debidas a las fluctuaciones de 1 MC no pueden ser resueltas, dando lugar a una banda de emisión muy ancha.



**Figura 6.4** Espectros de PL medidos a 12 K de muestra de hilos cuánticos de InAs formados después de la deposición de 2.5, 3.3, 4.3 y 5.3 monocapas.



**Figura 6.5** Espectros de PL medidos a 12 K de muestra de hilos cuánticos de InAs crecidos a diferentes velocidades de deposición [ $r_g(\text{InAs}) = 0.1$  y  $0.5$  monocapas por segundo].

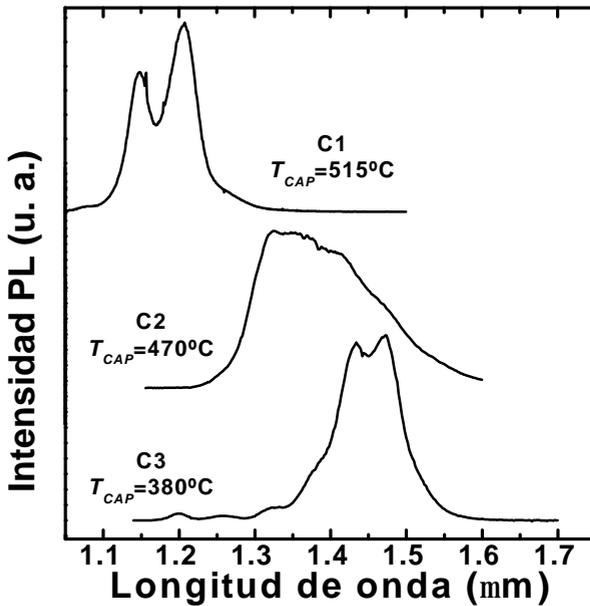
en estas muestras, estas estructuras podrían ser incluidas en la región activa de dispositivos láser u otros dispositivos optoelectrónicos en esas longitudes de onda medidas (1.4 - 1.8 nm).<sup>12</sup>

### 6.2.3 Resultados procedimiento B: cambio de la velocidad de crecimiento de InAs

En la figura 6.5 se observan los espectros de PL de las dos muestras que componen la serie B, donde se ha cambiado la velocidad de deposición de la capa de InAs. Se observa que el aumento de  $r_g(\text{InAs})$ , manteniendo el resto de los parámetros de crecimiento idénticos, da como resultado un desplazamiento hacia longitudes de onda más cortas de la banda de emisión de PL medida. La FWHM es comparable en ambos espectros, lo que nos dice que la homogeneidad y la uniformidad de la distribución de tamaños de los hilos cuánticos son muy similares.

Los cambios observados en la energía de emisión de PL indican una altura media de los hilos diferente en cada muestra. Considerando que dos componentes gaussianas consecutivas están asociadas a una variación de altura de una MC, los hilos cuánticos en la muestra que ha crecido con una  $r_g(\text{InAs}) = 0.1$  MC/s (muestra B2) son 2 o 3 MC más altos que los de la muestra que ha crecido con  $r_g(\text{InAs}) = 0.5$  MC/s (muestra B1). Este comportamiento se puede explicar teniendo en cuenta el intercambio As/P que ocurre en la superficie de InP expuesta al flujo de arsénico durante la deposición de la capa de InAs. Durante la deposición de esta capa, antes

Estos resultados están perfectamente correlacionados con la morfología obtenida en las imágenes de AFM (figura 6.3). Esto es, el ensanchamiento observado del espectro de PL (peor calidad óptica) para  $q(\text{InAs}) \geq 4.3$  MC es debido al mayor desorden e inhomogeneidad en la morfología de los hilos cuánticos al incrementar la cantidad de InAs depositada. Mientras el aumento de la altura media de los hilos es el origen del desplazamiento a mayores longitudes de onda en la emisión de PL, las importantes fluctuaciones de tamaño y la aparición de islas tridimensionales serían las responsables del ensanchamiento de la banda de PL. Se debería destacar que, a pesar del espectro ancho de emisión observado



**Figura 6.6** Espectros de PL medidos a 12 K de muestra de hilos cuánticos de InAs donde la capa de recubrimiento de InP ha sido crecida a diferente temperaturas de sustrato ( $T_{CAP} = 380, 470$  y  $515$  °C).

de la formación de los hilos, átomos de arsénico e indio se depositan en la superficie de InP. Así, cuanto menor sea la velocidad de deposición de los átomos de indio, mayor será el tiempo que está expuesta la superficie de InP al flujo de arsénico antes de que se haya depositado completamente una MC de InAs. Durante este periodo de tiempo, en ausencia de un haz de fósforo, existe una desorción de átomos de este elemento de la superficie dejando átomos de indio libres. Los átomos de arsénico del haz incidente se incorporan fácilmente en esta superficie rica en indio dando como resultado una velocidad de crecimiento de InAs efectiva más rápida que la  $r_g(\text{InAs})$  impuesta por la temperatura

de la célula de indio. Esta cantidad extra de InAs incorporada lleva a la formación de hilos cuánticos más altos con longitudes de onda de emisión más largas, especialmente al usar velocidades de crecimiento lentas, como se observa en la figura 6.5 para la muestra que ha crecido con  $r_g(\text{InAs}) = 0.1$  MC/s. Obviamente, la longitud de onda de emisión de los hilos cuánticos se podría sintonizar de forma más fina si se cambia de forma progresiva la velocidad de deposición de la capa de InAs.

Además, estos resultados muestran que el espesor crítico de InAs real para la formación de los hilos cuánticos no está solamente determinado por la cantidad de InAs nominal depositada. Es necesario considerar también la cantidad adicional de InAs incorporada en la superficie de InP, como resultado de la complicada dinámica de las moléculas en el frente de crecimiento. De hecho, los hilos cuánticos de InAs sobre InP (001) se pueden formar únicamente por el proceso de intercambio As/P después de exponer durante un largo tiempo una superficie de InP a un flujo de arsénico sin deposición de indio.<sup>13,14</sup>

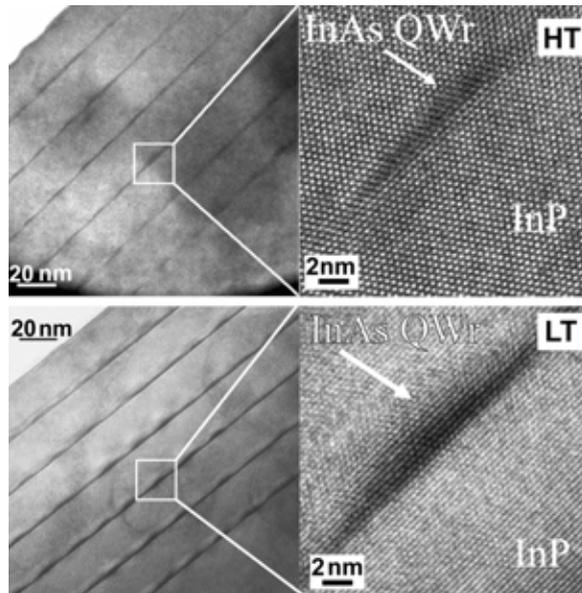
#### 6.2.4 Resultados procedimiento C: Variación de la temperatura de crecimiento de la capa de recubrimiento de InP

La figura 6.6 muestra las medidas de PL de las muestras que forman la serie C, donde se han utilizado diferentes temperaturas de sustrato ( $T_{CAP}$ ) durante el crecimiento de la capa de recubrimiento de InP sobre los hilos cuánticos de InAs. Se

observa que el espectro de PL medido se desplaza hacia longitudes de onda más cortas cuando se aumenta  $T_{CAP}$  desde 380 a 515 °C. Este desplazamiento de energía de la banda de PL se puede explicar considerando que  $T_{CAP}$  modifica la cantidad de intercambio P/As en la intercara entre los hilos cuánticos de InAs y la capa de recubrimiento de InP, afectando así a la altura final de las nanoestructuras. De esta forma, cuanto mayor es la  $T_{CAP}$  mayor será la cantidad de intercambio P/As. En otras palabras, se obtendrán hilos cuánticos más pequeños para  $T_{CAP}$  más altas.

En el capítulo 4 (en la sección 4.3, página 56) se muestra en detalle el estudio del proceso de intercambio P/As en una intercara InP/InAs, demostrando que la reconstrucción superficial de la superficie de InAs(001) y su evolución en el instante inmediatamente posterior al cierre de la célula de arsénico, que depende de la temperatura del sustrato para un flujo de arsénico fijo, determina la cantidad de intercambio P/As. Para el caso de hilos cuánticos de InAs recubiertos con una capa de InP, depositada a las temperaturas donde el intercambio P/As es relevante ( $T_{CAP} > 450$  °C), alguna cantidad de InP será formada a costa de reducir el InAs en las nanoestructuras, reduciendo así su tamaño. En este caso, la cantidad de InP formado será incluso mayor que la obtenida en las medidas sobre superficies de InAs planas, ya que el intercambio P/As será más destacado en presencia de tensión.<sup>14,15</sup>

Cuando la capa de recubrimiento de InP crece con  $T_{CAP} = 380$  °C, la superficie de InAs muestra una reconstrucción rica en arsénico, la  $\gamma(2 \times 4)$ , presente también cuando inmediatamente se interrumpe el flujo de arsénico. Como se ha dicho anteriormente, a esta temperatura (llamada LT en la sección 4.3) los átomos de As de la

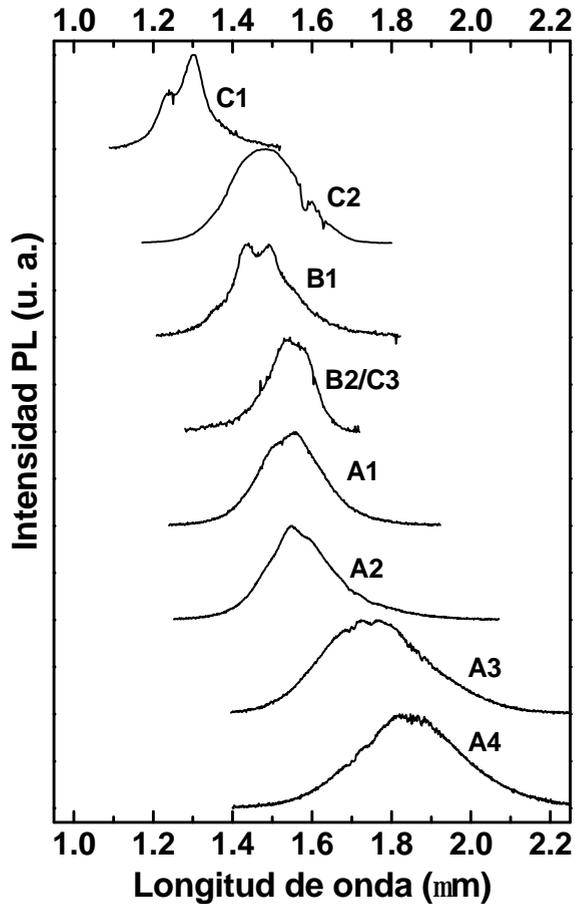


**Figura 6.7** Imágenes de TEM (izquierda) y HRTEM (derecha) de las muestras de capas apiladas de hilos cuánticos de InAs separadas por capas de InP crecidas a las temperaturas de sustrato: 515 y 380 °C, HT y LT respectivamente.

superficie prácticamente no se evaporan y el fósforo no se incorpora fácilmente cuando se abre la célula correspondiente. Así, a 380 °C (como también a todas las bajas temperaturas donde la superficie presenta esta reconstrucción superficial)<sup>3</sup> el proceso de intercambio P/As es despreciable y, consecuentemente, no se espera ningún cambio en el tamaño de los hilos cuánticos durante el crecimiento de la capa de recubrimiento de InP.

Al incrementar la  $T_{CAP}$ , la evaporación de arsénico en la superficie llega a ser más importante y la reconstrucción superficial evoluciona hacia una configuración más rica en indio. Como se ha visto anteriormente, con  $T_{CAP} = 470$  °C (esto es MT), la reconstrucción superficial con la célula de arsénico abierta es  $\beta(2 \times 4)$ , pero rápidamente cambia a la  $\alpha(2 \times 4)$  cuando se interrumpe el flujo de arsénico. Y con  $T_{CAP} = 515$  °C (HT) la reconstrucción superficial

es la  $\alpha(2 \times 4)$  bajo el flujo de arsénico, que inmediatamente evoluciona a la reconstrucción rica en indio ( $4 \times 2$ ) cuando la célula de arsénico se cierra. Así, a estas temperaturas, se tendrá un incremento en el fósforo incorporado en el frente de crecimiento a costa de la pérdida de arsénico de los hilos cuánticos de InAs, que llegarán a reducir su tamaño. Estos cambios esperados en la altura media de los hilos están en buen acuerdo con el desplazamiento hacia longitudes de onda más cortas de la emisión de PL al incrementar la  $T_{CAP}$  observadas en la figura 6.6. Como el cambio de las reconstrucciones superficiales, con sus correspondientes recubrimientos de In y As en la superficie, exhibe una evolución de tipo escalonada con la temperatura del sustrato, se esperarían también cambios discontinuos para la longitud de onda al variar la  $T_{CAP}$ , tal y como se observa realmente.



**Figura 6.8** Espectros de PL medidos a temperatura ambiente de las tres series de muestras (A, B y C). La descripción de de estas muestras puede verse en el texto y en la tabla 6.1.

Como confirmación de nuestras hipótesis sobre la reducción de tamaño de los hilos cuánticos debido al intercambio P/As, se han realizado medidas de TEM y HRTEM sobre 2 muestras que contienen 6 capas de hilos cuánticos de InAs separadas por capas de InP de 20 nm. La capa separadora de InP en cada una de las muestras fue depositada a una temperatura de sustrato de 380 °C (LT) y 515 °C (HT), respectivamente. Las imágenes obtenidas se observan en la figura 6.7. La anchura ( $w$ ) y altura ( $h$ ) (en nm) media obtenida sobre todas las capas apiladas son  $w = 12.9$  y  $h = 1.2$  para el caso HT, y  $w = 10.3$  y  $h = 3.2$  para el caso LT. Así, se obtienen hilos cuánticos de altura más pequeña con  $T_{CAP}$  más alta. Entre los casos extremos LT y HT se obtiene alrededor de un factor 3 de reducción en la altura, claramente determinado en las imágenes de HRTEM.

### 6.2.5 Resumen y emisión a temperatura ambiente

En resumen, todos estos resultados experimentales muestran que es posible conseguir un gran desplazamiento de la emisión de PL hacia longitudes de onda más largas incrementando el espesor de InAs depositado, una fina sintonización de la longitud de onda al variar la velocidad de deposición de InAs, y una variación de tipo escalón de la longitud de onda al cambiar la temperatura del sustrato durante el crecimiento de la capa de recubrimiento de InP. Al final, la combinación de los tres procedimientos permite sintonizar la emisión de los hilos cuánticos de InAs dentro de un rango de longitudes de onda amplio: 1.2 – 1.9  $\mu\text{m}$  a temperatura ambiente. Los espectros de todas las muestras medidas a temperatura ambiente se resumen en la figura 6.8.

La principal desventaja de la extensión de la emisión hacia largas longitudes de onda es el ensanchamiento de los picos de emisión que se obtienen para grandes cantidades de InAs depositadas (muestras A3 y A4). Esta peor calidad óptica está correlacionada con la morfología observada en las imágenes de AFM. Esto es, hilos cuánticos retorcidos y menos uniformes en anchura, además de las estructuras de tipo islote (punto cuántico). A pesar de obtener esas bandas de PL tan anchas, es de destacar la extensión de la emisión hacia longitudes de onda tan largas obtenidas con la heteroestructura InAs/InP, rangos inaccesibles utilizando estructuras de tipo pozo cuántico, que puede ser muy útil para algunos tipos de diodos láser y dispositivos optoelectrónicos.<sup>12</sup>

## 6.3 Propiedades ópticas

En esta sección se estudiarán las propiedades ópticas de los hilos cuánticos. Las muestras, cuyos resultados se van a discutir en esta sección, son las muestras C1 y B2/C3 (ver sus parámetros en la tabla 6.1), dado su mayor interés tecnológico, pues su banda de emisión a temperatura ambiente está centrada en 1.3 y 1.5  $\mu\text{m}$ , respectivamente (ver figura 6.8).

Algunos de los resultados mostrados en esta sección se van a comparar con los obtenidos en las muestras de pozos cuánticos del capítulo 5. En éste se señaló la fuerte influencia de los efectos de localización en la recombinación excitónica observada en los pozos cuánticos obtenidos. Como allí se hizo mención, las trampas de locali-

zación para los excitones se asocian a variaciones locales de potencial debidas a fluctuaciones de anchura y/o composición del pozo cuántico.<sup>16,17</sup> En la literatura encontramos un menor número de estudios dedicados a la dinámica de los excitones en función de la temperatura en hilos cuánticos, donde los excitones también puede ser localizados en variaciones locales de potencial debidas a fluctuaciones de la altura (más importantes) y anchura del hilo.<sup>18,19</sup> En hilos cuánticos ideales es bien conocido que la dependencia del tiempo de vida radiativo es proporcional a la raíz cuadrada de la temperatura.<sup>20</sup> Sin embargo, en hilos cuánticos menos homogéneos, aparecen efectos de localización para los excitones debido al desorden introducido por la pérdida de uniformidad en la altura y anchura, dando como resultado una dinámica más complicada.<sup>18,19</sup> En esta sección vamos a estudiar los efectos aquí descritos a partir de los resultados de PL y TRPL, y se intentará describir la dinámica excitónica con un modelo de ecuaciones de balance.

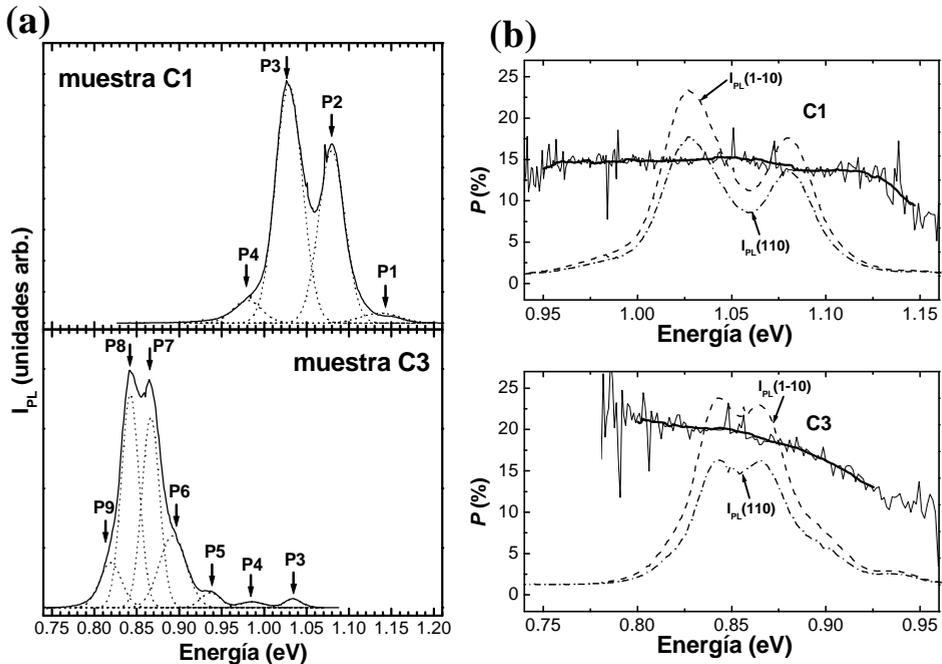
### 6.3.1 Resultados de PL

Como se comentó en el capítulo 2, en la sección 2.3, y también se ha visto en las medidas de PL de las diferentes muestras estudiadas en este capítulo, la emisión de PL de los hilos cuánticos de InAs/InP suele constar de varias componentes gaussianas asociadas a familias de hilos con alturas diferentes y entre dos picos consecutivos hay una diferencia de altura de 1 MC. Así, para obtener un estudio detallado de las muestras C1 y C3, se ha realizado un ajuste con varios picos gaussianos a los espectros de PL. En la figura 6.9(a) se muestran los espectros de PL a 12 K junto a los picos gaussianos del mejor ajuste. De esta forma, se podrá realizar un seguimiento del comportamiento de cada componente con la potencia de excitación y con la temperatura. La posición en energía de los picos P3 y P4 coincide en las dos muestras.

Una característica observada en muestras de hilos cuánticos de InAs/InP es el grado de polarización de la fotoluminiscencia a lo largo de la dirección paralela a los hilos, [1-10]. Esta característica es una diferencia respecto de la luz emitida por las muestras de pozo cuántico de InAs/InP. En la figura 6.9(b) se muestran los resultados de PL a baja temperatura medidos con el polarizador lineal a lo largo de las direcciones [110] y [1-10] para las muestras C1 y C3. Se observa claramente una mayor componente polarizada en la dirección paralela a los hilos cuánticos, mientras que en las medidas realizadas en una muestra de pozo cuántico no se observa ninguna polarización preferente [ver figura 5.4(b)]. El grado de polarización ( $P$ ) representado en la figura se calcula mediante la siguiente expresión:

$$P(\%) = \frac{(I_{PL_{[1-10]}} - I_{PL_{[110]}})}{(I_{PL_{[1-10]}} + I_{PL_{[110]}})} \times 100, \quad (6.1)$$

donde  $I_{PL}$  representa la señal de PL a lo largo de las direcciones [1-10] y [110], respectivamente. La fuerte anisotropía observada en la  $P$  es típica en la emisión de hilos cuánticos y su valor es independiente de la temperatura,<sup>15,6,21</sup> lo que refuerza el origen morfológico de la anisotropía de la polarización. Parte de la diferente polariza-

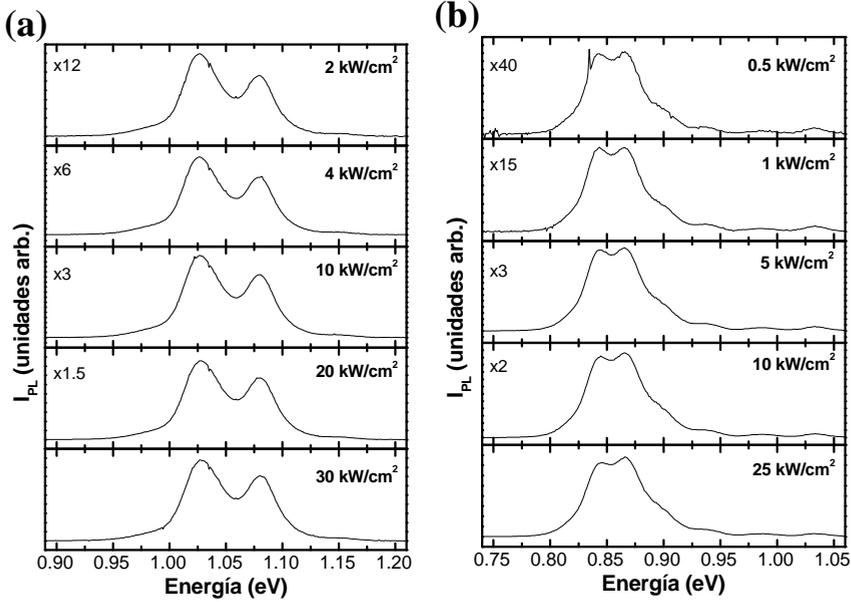


**Figura 6.9** (a) Espectros de PL a 12 K de las muestras C1 y C3 junto a los ajustes gaussianos de las diferentes componentes. (b) Espectros de las componentes de polarización a lo largo de las direcciones [1-10] y [110] (líneas punteada y discontinua, respectivamente) de las medidas de PL a baja temperatura (12 K) de las muestras C1 y C3. La curva continua representa el grado de polarización calculado [ $P$  (%)].

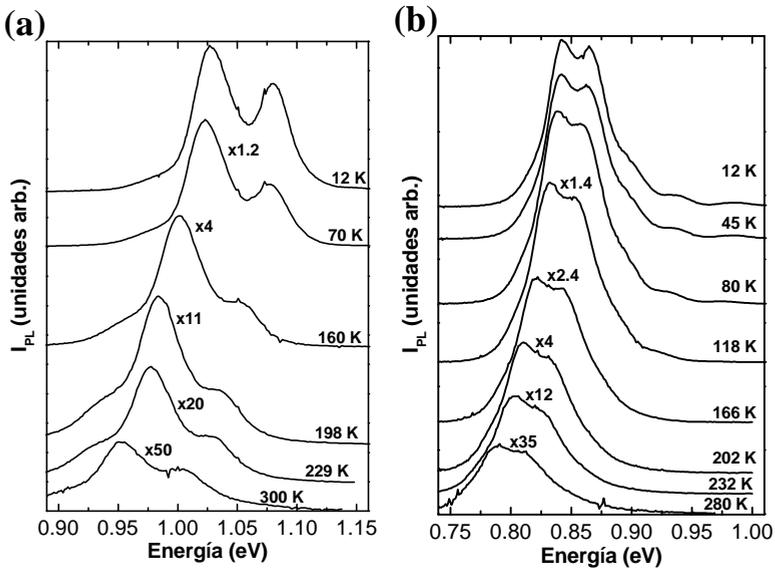
ción observada también puede ser, parcial o totalmente, debida a la anisotropía de la tensión existente en los hilos cuánticos, que conllevaría una modificación en la estructura de la banda de valencia. Por otro lado, el valor de  $P$  medido en la muestra C1 ( $\sim 15\%$ ) es menor que el correspondiente a la muestra C3 ( $\sim 20\%$ ). Esta diferencia puede estar relacionada con el carácter más superficial de los estados de electrones (y huecos), al mismo tiempo que una mayor penetración de la función de onda del excitón en la barrera, en la muestra con hilos más pequeños (muestra C1).<sup>23,21</sup>

En la figura 6.10 se muestran los espectros de PL a 12 K de las muestras C1 y C3 medidos a varias potencias de excitación. No se aprecia ningún aumento relativo apreciable de las componentes de alta energía con respecto a las de baja al aumentar la potencia de excitación. La dependencia de la intensidad de cada componente con la potencia de excitación es de forma lineal, igual que con la muestra de pozo cuántico estudiada en el capítulo 5. Aunque más adelante veremos que el comportamiento de las muestras C1 y C3 en TRPL con la potencia de excitación no es tan similar a los resultados obtenidos en la muestra de pozo cuántico.

La figura 6.11 muestra espectros de PL de las muestras C1 y C3 medidos a varias temperaturas. Se observa un claro desplazamiento de la banda de emisión



**Figura 6.10** Espectros de PL medidos a varias potencias de excitación de las muestras (a) C1 y (b) C3.

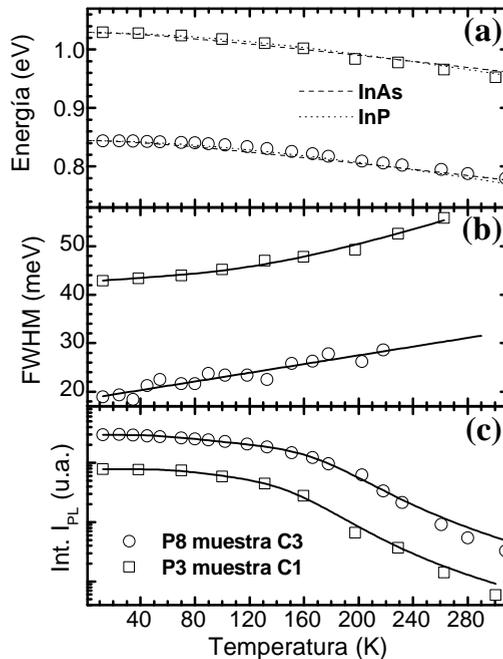


**Figura 6.11** Espectros de PL medidos a varias temperaturas de las muestras (a) C1 y (b) C3.

hacia bajas energías con el aumento de la temperatura y una disminución de intensidad más rápida en la zona de alta energía. Esto apunta a un mecanismo de escape

térmico de portadores desde los hilos cuánticos hacia la barrera, que será más importante para los hilos más pequeños. La anchura del espectro no cambia mucho con la temperatura a primera vista, aunque lo veremos con más detalle a continuación.

La evolución con la temperatura de los parámetros de las gaussianas (energía del máximo, anchura de línea e intensidad integrada) de las componentes centrales de la PL, P3 (muestra C1) y P8 (muestra C3), se muestran en la figura 6.12. La disminución de la energía con la temperatura en ambos casos es aproximadamente la misma que la del *gap* de InAs (o InP, ya que siguen un comportamiento muy similar), como se observa en la figura 6.12(a). La evolución de la FWHM se puede reproducir con la expresión (2.7). En la tabla 6.2 se listan los parámetros que dan el mejor ajuste con la ecuación (2.7) para el caso de la componente P3 de la muestra C1 y la componente P8 de la muestra C3. Para esta última, el comportamiento parece ser bastante lineal, muy similar a lo observado en la muestra de pozo cuántico en el capítulo 5. Pero, mientras en el pozo cuántico se ha observado un incremento de la anchura de PL con la temperatura de 0.1 meV/K, en el caso de los hilos cuánticos es casi un orden de magnitud menor: 0.02 y 0.05 meV/K. Se han medido pendientes similares en hilos cuánticos de tipo ranura en V (en inglés “*V-groove*”) de GaAs/AlAs.<sup>22</sup> Estas pendien-



**Figura 6.12** Evolución con la temperatura de: (a) posición en energía, (b) anchura a media altura e (c) intensidad integrada de las componentes P3 y P8 de las muestras C1 y C3, respectivamente. Los símbolos representan los resultados experimentales, las líneas corresponden a: (a) variación de la energía siguiendo el *gap* de InAs e InP, (b) y (c) mejor ajuste de las ecuaciones (2.7) y (5.2) a la evolución de la anchura y la intensidad integrada, respectivamente.

tes tan pequeñas, al igual que señalamos para los pozos, en comparación con el semiconductor masivo, las atribuimos a la ulterior reducción de la dimensionalidad de confinamiento (cercana a 1D). En nuestras muestras también podríamos tener una eventual influencia, más difícil de ser cuantificada, de centros de localización en la dinámica excitónica, con carácter 0D.

La dependencia con la temperatura de la intensidad integrada de la PL para las componentes principales (P3 y P8) de las muestras C1 y C3 se representa en la figura 6.12(c). De la misma forma que se hizo con la muestra de pozo cuántico de InAs, se ha realizado un ajuste con la ecuación (5.2) a las medidas de la intensidad integrada en función de la temperatura. En este caso no solo se ha efectuado el ajuste a la intensidad integrada de toda la banda de PL, sino también para varias de las componentes gaussianas. En la tabla 6.3 se listan los valores del mejor ajuste para los parámetros correspondientes de la ecuación (5.2). Igual que en el caso del ajuste a las medidas de la muestra de pozo cuántico, los valores de las energías de activación son orientativos, ya que en este caso el tiempo de vida radiativo también puede depender de la temperatura. El origen de la energía  $E_1$  podría venir de algunos defectos (o impurezas) en los hilos cuánticos o en la intercara con la barrera de InP, como se ha sugerido en trabajos anteriores.<sup>10</sup> Los resultados de TRPL introducirán más claridad sobre esta hipótesis preliminar. La energía de activación mayor,  $E_2$ , se deduce de la disminución de la intensidad de PL a altas temperaturas ( $> 100$  K) y, por consiguiente, debe estar asociada al principal mecanismo de recombinación no-radiativa en los hilos cuánticos. Hay que destacar que se han obtenido valores de  $E_2$  mayores para las componentes de PL de menor energía (ver tabla 6.3), indicando que el escape de portadores hacia la barrera de InP podría ser el principal canal no-radiativo, pues esta energía es mayor para estados energéticos más profundos.

Por una parte, los valores encontrados aquí para  $E_2$  son consistentes con los

**Tabla 6.2** Parámetros del mejor ajuste de la ecuación (2.7) a los resultados de la evolución con la temperatura de la FWHM de las componentes P3 y P8 de las muestras C1 y C3, respectivamente.

Muestra	$G_0$ (meV)	$G_{ac}$ (meV/K)	$G_{LO}$ (meV)	$E_{LO}$ (meV)
C1 (P3)	42.6	0.02	41.2	43
C3 (P8)	18.4	0.05	1.9	43

**Tabla 6.3** Resultado de los mejores ajustes de la ecuación (5.2) a las medidas de la evolución de la intensidad integrada de toda la banda de PL y de varias componentes de las muestras C1 y C3.

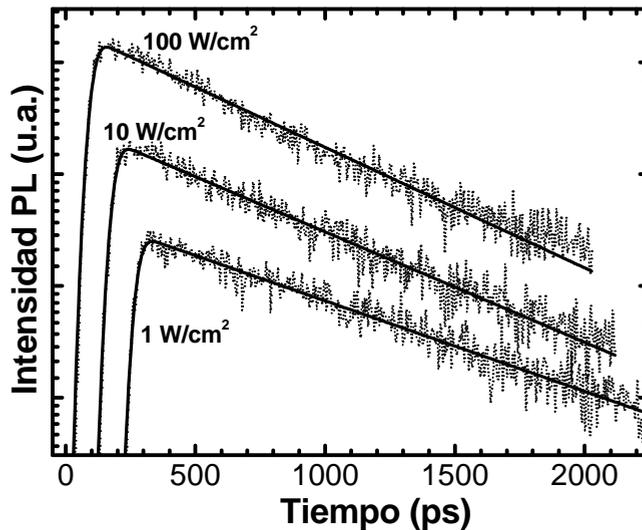
Muestra	Componente	$t_{rad} G_1$	$t_{rad} G_2$	$E_1$ (meV)	$E_2$ (meV)
C1	Todas	2.7	8000	20	140
	P3	7.5	10000	28	127
	P2	3.3	2700	10	90
	P1	1.5	600	11	82
C3	Todas	3.5	20000	21	145
	P8	3.0	11000	20	140
	P7	2.5	8600	17	134

estimados para las energías de escape de los estados electrónicos correspondientes a las componentes P1-P3 (hilos con alturas de 4-6 MC al comparar con modelos previos).<sup>10,11</sup> Por otra parte, las energías de activación esperadas para el escape de portadores ambipolar desde las diferentes familias de hilos hacia la barrera de InP excede en más de 50 meV los valores listados en la tabla 6.3. Sin embargo, el escape de portadores unipolar implicaría la aparición de un campo eléctrico interno evitando que este mecanismo sea estacionario. En esta situación, la barrera de potencial para los electrones aumentaría, llegando a establecer una situación en la que los escapes unipolar y ambipolar incluso competirían. La barrera de potencial y esta competición dependerán de la concentración de pares electrón-hueco fotogenerados. En nuestros experimentos, esta concentración podría ser del orden de  $10^{10} \text{ cm}^{-2}$ , lo que llevaría a un campo eléctrico interno de aproximadamente 10 kV/cm. Dicho valor es suficientemente bajo como para considerar el escape de los electrones como el principal mecanismo no-radiativo a altas temperaturas. Sin embargo, dado que no se tiene la absoluta evidencia del valor real de este campo eléctrico, no hay que descartar completamente el mecanismo de escape ambipolar (en combinación con el unipolar).

Se va a obtener más información sobre el papel de los centros de localización en la recombinación excitónica al combinar los resultados de la evolución con la temperatura de la intensidad integrada de PL de las componentes P1-P3 de la muestra C1 y los obtenidos de las medidas de TRPL, mostrados a continuación.

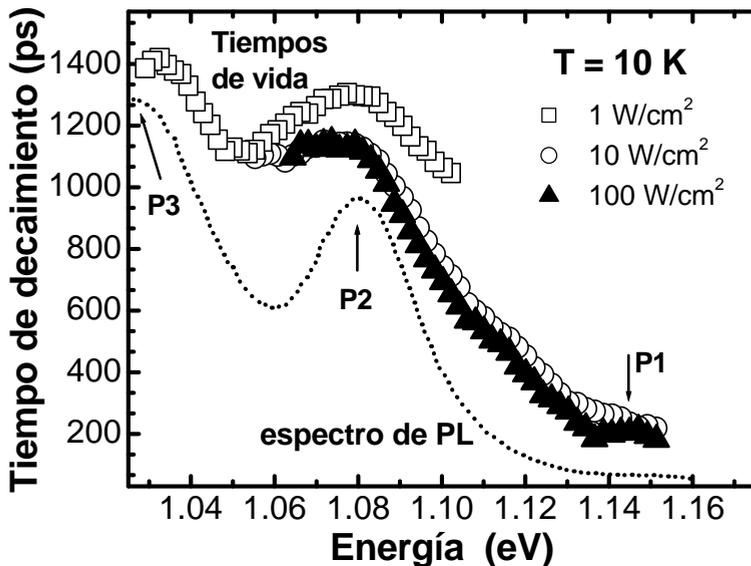
### 6.3.2 Resultados de TRPL

Estos resultados están limitados a la muestra C1 debido al rango de longitudes de onda de detección del sistema experimental de TRPL (ver capítulo 3). Los



**Figura 6.13** Transitorios de PL medidos (puntos) a diferentes densidades de potencia de excitación para la componente P2 de la muestra C1. Con línea continua se representan los ajustes de decaimientos mono-exponenciales.

transitorios de la señal de PL típicos son como los mostrados en la figura 6.13 , donde se representan transitorios medidos a diferentes potencias de excitación para una energía de detección correspondiente a la posición del máximo de la componente P2 de la muestra C1. Por debajo de una densidad de potencia de  $10 \text{ W/cm}^2$  (alrededor de  $10 \text{ mW}$  de potencia incidente promedio, aproximadamente), el transitorio de PL es mono-exponencial. Para una excitación de  $100 \text{ W/cm}^2$ , el transitorio también se puede reproducir razonablemente por un decaimiento mono-exponencial, pero con un tiempo de decaimiento ligeramente más corto que el obtenido con potencias de excitación más bajas. Este efecto se observa mejor en la figura 6.14, donde el tiempo de decaimiento efectivo (obtenido de ajustar todos los transitorios de PL con un simple decaimiento exponencial, como en la figura 6.13) se representa en función de la energía de detección. Para energías de detección por encima de  $1.05 \text{ eV}$  (región de emisión entre P3-P2) el tiempo de decaimiento efectivo sufre una fuerte dependencia con la densidad de excitación. El tiempo de vida detectado en el pico P2 disminuye aproximadamente unos  $200 \text{ ps}$  cuando la densidad de excitación aumenta desde  $1$  a  $10 \text{ W/cm}^2$ . Esta reducción del tiempo de vida parece ser más significativa para energías de detección mayores. Sin embargo, por encima de  $1.11 \text{ eV}$  los transitorios de PL no se pueden medir para una densidad de potencia de excitación baja debido a la baja señal de PL. Esta fenomenología puede ser una indicación de la coexistencia entre excitones localizados y casi-libres en toda la banda de emisión, como se ha observado y discutido en pozos cuánticos, debida a desorden por fluctuaciones de anchura.<sup>16,23</sup> En nuestro caso, los hilos cuánticos pueden exhibir fluctuaciones de



**Figura 6.14** Tiempos de decaimiento medidos en función de la energía de detección a varias densidades de potencia de excitación:  $1$ ,  $10$ ,  $100 \text{ W/cm}^2$  representados por cuadrados, círculos y triángulos, respectivamente. En línea punteada se representa el espectro de PL.

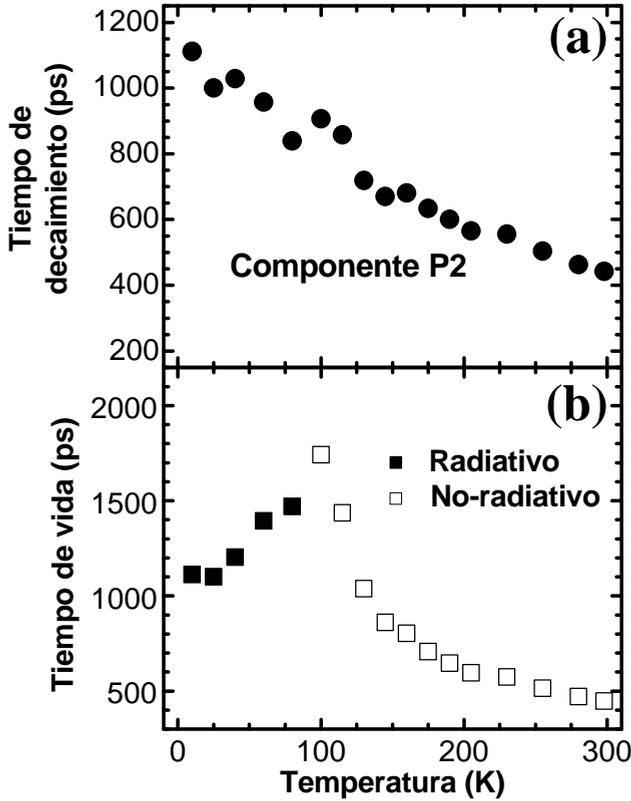
altura y anchura, estas últimas contribuyendo a efectos de desorden más débiles como en hilos de tipo ranura en V.<sup>24</sup> Por el contrario, las fluctuaciones de altura pueden actuar como centros de localización más efectivos para los excitones, ya que dan lugar a cambios más fuertes en el potencial de confinamiento (alrededor de 25 meV/MC, que es aproximadamente la distancia entre dos bandas consecutivas de los espectros de PL), lo cual implicaría a un confinamiento más parecido al de tipo punto cuántico que a un sistema uni-dimensional con desorden.<sup>25</sup>

Siguiendo la teoría de Citrin,<sup>23</sup> el tiempo de vida efectivo de los excitones (que pueden ser comparables a los tiempos de decaimiento medidos a baja temperatura),  $t_{rad}$ , en función de la densidad de población de excitones localizados y casi-libres, que podemos llamar  $L$  y  $F$ , respectivamente, sería

$$\frac{1}{t_{rad}} = \frac{1}{F + L} \left( \frac{F}{t_F} + \frac{L}{t_L} \right), \quad (6.2)$$

donde  $t_F$  y  $t_L$  son los tiempos de vida de los excitones casi-libres y localizados, respectivamente. Si se considera un valor de  $t_F$  menor que el de  $t_L$  para cada energía a 12 K,<sup>26</sup> se esperaría un  $t_{rad}$  más corto al aumentar la potencia de excitación, debido a la densidad finita de los centros de localización. En este sentido, se espera que  $t_{rad}$  sea menos sensible a la potencia de excitación para energías de emisión más bajas, debido a una densidad superficial de centros de localización total más grande (las fluctuaciones de anchura y altura de los hilos llevarán a estados de energía menores que los correspondientes a las dimensiones promedio de los hilos). Por otra parte, es también de destacar el hecho de que el tiempo de decaimiento experimental para una potencia incidente dada sigue aproximadamente la forma del espectro de PL, como se observa en la figura 6.14. La consecuencia más razonable de este hecho es que la recombinación de excitones localizados está dominando la mayor parte de la banda de emisión (reflejando la relación  $L$  sobre  $L + F$ , principalmente), es decir, el borde de movilidad en nuestro sistema 1D, por analogía con el caso de pozos cuánticos (energía por encima de la cual la recombinación de excitones libres domina sobre los localizados),<sup>16,17</sup> estaría situado en la parte de alta energía de la banda de PL, cerca de la componente P1. El tiempo de decaimiento medido en la cola de alta energía disminuye rápidamente con la energía de detección, hasta cerca de un orden de magnitud menor que los valores obtenidos en la región de las componentes P3-P2. Este comportamiento nos refuerza la hipótesis de la localización de excitones en la parte de baja energía y la recombinación más del tipo de estructura uni-dimensional en la parte de alta energía,<sup>18</sup> como se mostrará a continuación a partir de los resultados de los tiempos de recombinación radiativa y no-radiativa de los excitones en función de la temperatura.

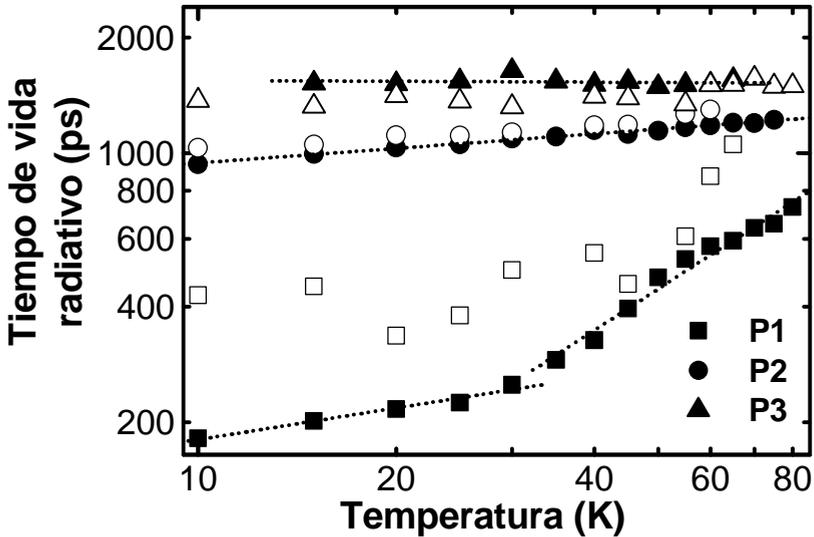
Los experimentos de TRPL en función de la temperatura han sido realizados en detalle hasta los 100 K para varias potencias incidentes (1, 10, 100 W/cm<sup>2</sup>), mientras que sólo se ha usado una densidad de excitación de 10 W/cm<sup>2</sup> para medir una señal de PL con una relación razonable de señal-ruido en el rango entero de temperaturas (12-300 K). Se observa que el tiempo de decaimiento medido a la energía de la



**Figura 6.15** (a) Tiempo de decaimiento medido en la energía de detección de la componente P2 y (b) sus tiempos de vida radiativo y no-radiativo en función de la temperatura

componente P2 disminuye lentamente al aumentar la temperatura desde 12 a 300 K, como se muestra en la figura 6.15(a). Esta lenta disminución contrasta con el rápido apagamiento de la banda de PL observado por encima de los 100 K [figura 6.12(c)]. Consideramos interesante separar las contribuciones radiativa y no-radiativa del tiempo de decaimiento de la PL, ya que, según los resultados de las figuras 6.12(c) y 6.15(a), está claro que la recombinación no-radiativa está contribuyendo desde la temperatura más baja. De hecho, uno espera que el tiempo de vida radiativo aumente proporcionalmente a la raíz cuadrada de la temperatura en estructuras del tipo hilo cuántico.<sup>26</sup> Recordemos la discusión sobre los resultados de la evolución con la temperatura de PL, donde se observaron valores pequeños de la energía de activación  $E_I$  (ver tabla 6.3), que hacen posible una disminución apreciable de la intensidad de la PL entre 12 y 100 K.

Utilizando las ecuaciones (5.3) y (5.4) con las medidas de PL (intensidad integrada) y TRPL (tiempo de decaimiento) se pueden extraer los valores de los tiempos de vida radiativo ( $t_{rad}$ ) y no-radiativo ( $t_{nr}$ ) en función de la temperatura. La figura 6.15(b) muestra la evolución con la temperatura de los tiempos  $t_{rad}$  y  $t_{nr}$  para



**Figura 6.16** Representación logarítmica de la evolución con la temperatura del tiempo de vida radiativo para las componentes P1, P2 y P3 medida a dos densidades de potencia de excitación: 10 y 100 W/cm<sup>2</sup> (símbolos huecos y sólidos, respectivamente).

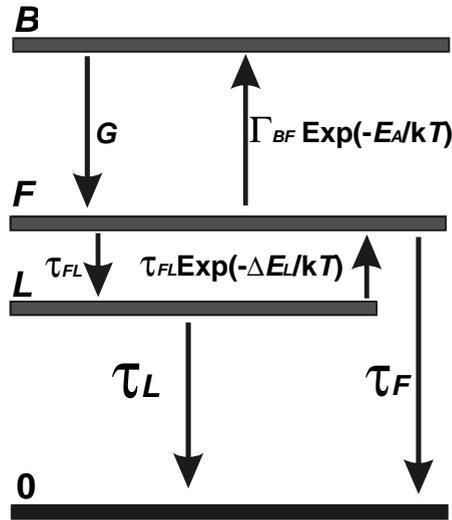
la componente P2. Se observa cómo  $t_{rad}$  (cuadrados sólidos en la figura) aumenta con la temperatura y determina el tiempo de decaimiento hasta los 100 K. Por encima de los 100 K los canales no-radiativos son claramente dominantes, a pesar de que  $t_{nr}$  (cuadrados huecos en la figura) disminuya a un ritmo más lento que el esperado para el escape de los electrones desde los hilos cuánticos hacia la barrera de InP, mecanismo que se propuso en el apartado anterior para explicar los resultados de PL en estado estacionario.

En primer lugar vamos a discutir la dependencia con la temperatura de  $t_{rad}$  por debajo de los 100 K para las densidades de potencia de excitación de 10 y 100 W/cm<sup>2</sup> (símbolos huecos y sólidos, respectivamente), como se muestra en la figura 6.16 para tres energía de detección diferentes (que corresponden aproximadamente a los máximos de las componentes P1, P2 y P3:  $E_{P1}$ ,  $E_{P2}$  y  $E_{P3}$ ). La forma de la evolución con la temperatura del tiempo de vida radiativo del excitón de todas las componentes no depende de la potencia de excitación. La potencia incidente afecta principalmente a los valores absolutos de los tiempos medidos para la componente P1 (como se ha visto en la figura 6.14). La evolución con la temperatura de  $t_{rad}$  para la componente P1 en el rango de baja temperatura es muy similar a la obtenida en hilos de tipo ranura en V en GaAs por Oberli y colaboradores.<sup>19</sup> Sin embargo, este no es el caso para la dependencia con la temperatura de  $t_{rad}$  para las energías de detección más bajas (región P2-P3). Las líneas punteadas en la figura 6.16 representan los mejores ajustes a los datos experimentales de una ley de tipo potencial para el aumento del tiempo de vida radiativo. Para la detección en  $E_{P3}$  se puede decir que el exponen-

te es prácticamente cero. Para  $E_{P2}$  el valor del exponente es 0.125. Para  $E_{P1}$ , el exponente promedio es 0.5, siendo 0.27 por debajo de 30 K y 0.77 por encima, correspondiendo a las dos líneas punteadas representadas en la figura 6.16. El valor promedio del exponente para el caso de las medidas en  $E_{P1}$  está en buen acuerdo con el esperado para los excitones casilibres en hilos cuánticos.<sup>20,26,27</sup> No obstante, el comportamiento observado de un lento aumento a baja temperatura es lo que se espera cuando los efectos de desorden en los hilos cuánticos son importantes, como se ha calculado para hilos de tipo ranura en V en la ref. 24 para el caso “*large potential amplitude*” y “*short potential correlation length*”.

Para el caso opuesto, las medidas por debajo de 1.06 eV (componente P3) está completamente dominada por la recombinación de excitones fuertemente localizados, teniendo así un carácter muy parecido al observado en puntos cuánticos: tiempo de vida del excitón prácticamente independiente de la temperatura.

En segundo lugar, para describir mejor la dinámica entre excitones libres y localizados, se va a utilizar un modelo cinético simple, en vez de uno más complicado basado en la existencia de un borde de movilidad a una cierta energía dentro de la banda de PL,<sup>16</sup> como se ha hecho en trabajos donde se explica la localización de los excitones en pozos cuánticos GaAs/InGaP.<sup>17</sup> Nuestro modelo se basa en un sistema de tres niveles de energía: uno para la barrera de InP y otros dos para los estados de los excitones libres y localizados (similar al modelo propuesto en el trabajo de Herz y colaboradores),<sup>28</sup> cuyo esquema se representa en la figura 6.17. Los excitones libres ( $F$ ) son generados a un ritmo  $G$ , el cual puede eventualmente incluir el tiempo de subida del transitorio de PL (la captura y la relajación de energía). Los excitones libres pueden recombinar radiativamente con un tiempo  $t_F$ , ser capturados por centros de localización a un ritmo  $1/t_{FL}$  o escapar hacia la barrera de InP a un ritmo  $G_{BF}$ , con una energía de activación  $E_A$ . Los excitones localizados ( $L$ ) pueden recombinar radiativamente con un tiempo de vida  $t_L$  o transformarse térmicamente (con una energía de activación  $\Delta E_L$ ) en excitones libres a través del ritmo  $1/t_{LF}$ . El sistema de ecuaciones de balance es entonces



**Figura 6.17** Esquema de los niveles de energía para la barrera de InP ( $B$ ), estados libres ( $F$ ) y localizados ( $L$ ) con las transiciones posibles de los excitones representadas con flechas.

$$\frac{dF}{dt} = -\frac{F}{\tau_F} - (1 - L/N_L) \frac{F}{\tau_{FL}} - F G_{FB} \exp(-E_A/kT) + L \frac{\exp(-DE_L/kT)}{\tau_{LF}} + G, \quad (6.3)$$

$$\frac{dL}{dt} = -\frac{L}{\tau_L} - L \frac{\exp(-DE_L/kT)}{\tau_{LF}} + (1 - L/N_L) \frac{F}{\tau_{FL}}, \quad (6.4)$$

donde  $N_L$  es la densidad total de estados localizados, y  $(1 - L/N_L)$  el factor que tiene en cuenta los posibles efectos de saturación (más probable a baja temperatura para las densidades de potencia de excitación utilizadas en los experimentos). Al resolver el sistema de ecuaciones, el transitorio de PL vendría dado por

$$I(t) = \frac{F}{\tau_F} + \frac{L}{\tau_L}. \quad (6.5)$$

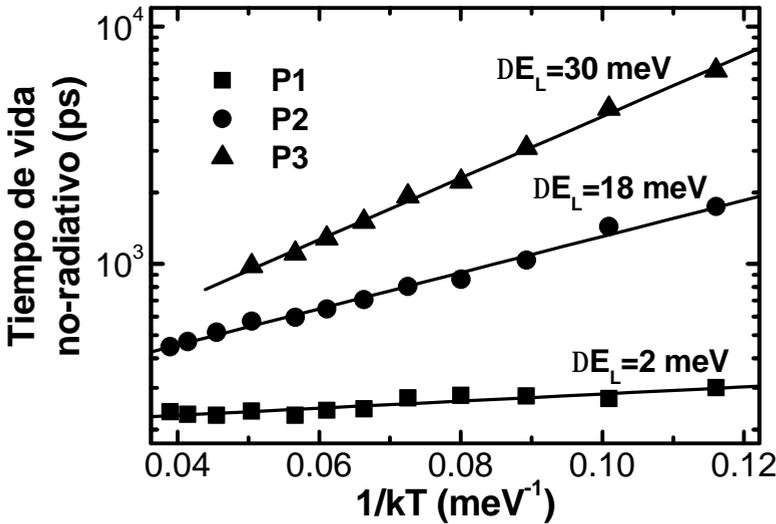
En el caso más general, el transitorio de PL esperado sería reproducido por una función de decaimiento de segundo orden, dependiendo principalmente de la relación entre la densidad de potencia de excitación sobre la densidad de estados localizados ( $G$  sobre  $N_L$ ), y de otros parámetros en las ecuaciones (6.3) y (6.4). La resolución numérica de las ecuaciones para este caso general se estudia con más detalle en el siguiente apartado, donde nos centramos en los resultados obtenidos para una densidad de potencia de excitación alta. Antes de ello, vamos a centrarnos en una situación extrema que nos puede llevar la resolución de estas ecuaciones y con la que podremos explicar los resultados a baja potencia de excitación aquí presentados.

En el caso de tener una gran cantidad de centros de localización comparado con la densidad de potencia de excitación, la solución estacionaria de las ecuaciones (6.3) y (6.4) para altas temperaturas es

$$I \propto \frac{G}{(\tau_{LF} + \tau_L \exp(-DE_L/kT)) \left( \frac{1}{\tau_F} + \frac{1}{\tau_{FL}} + \frac{1}{\tau_{LF}} + G_{FB} \exp(-E_A/kT) \right)}, \quad (6.6)$$

donde están implicadas las dos energías de activación  $\Delta E_L$  y  $E_A$ . La evolución de la intensidad de PL experimental con la temperatura mostrada en la figura 6.12(c) puede ajustarse bien mediante la ecuación (6.6) con las mismas energías de activación mostradas en la tabla 6.3, obtenidas del mejor ajuste con la ecuación (5.2). Al mismo tiempo, si se resuelven numéricamente las ecuaciones (6.3) y (6.4) en el caso de valores grandes de  $N_L$ , se obtienen transitorios de PL que se pueden reproducir aproximadamente por un decaimiento mono-exponencial con un tiempo de decaimiento característico,

$$\frac{1}{\tau(T)} = \frac{1}{\tau_L} + \frac{\exp(-DE_L/kT)}{\tau_{LF}}, \quad (6.7)$$



**Figura 6.18** Representación de Arrhenius del tiempo de vida no-radiativo para las componentes P1, P2 y P3 (símbolos) junto a los ajustes lineales (líneas continuas) que dan como resultado las energías  $\Delta E_L$  de la ecuación (6.7).

donde es obvia la contribución del tiempo de vida para los excitones localizados,  $t_L$ , y el término no-radiativo activado térmicamente con la energía  $\Delta E_L$ . La física expresada en las ecuaciones (6.6) y (6.7) expresa que la activación térmica ( $\Delta E_L$ ) desde los excitones localizados hacia los libres está determinando el comportamiento de los experimentos de TRPL, mientras que la activación térmica ( $E_A$ ) de la recombinación no-radiativa de los excitones casi-libres determina el comportamiento estacionario.

Finalmente, para cerrar el círculo entre los estados transitorio y estacionario de los resultados de fotoluminiscencia, se muestra en la figura 6.18 la representación de Arrhenius por encima de 100 K del tiempo no-radiativo experimental para las tres componentes de PL (P1, P2 y P3). Los parámetros del mejor ajuste a los resultados experimentales del término no-radiativo de la ecuación (6.7) se enumeran en la tabla 6.4. La energía de activación para la transferencia entre los excitones localizados y libres,  $\Delta E_L$ , aumenta de 2 a 30 meV desde la componente de más alta (P1) hasta la de más baja energía (P3). Por una parte, este último valor de 30 meV, encontrado para el caso de la componente P3, es consistente con los cambios de la energía de confinamiento del excitón para fluctuaciones de altura de los hilos de 1-2 MC, que son los centros más probables de fuerte localización para los excitones. Por otra parte, estos valores son comparables a las energías  $E_l$  (12, 14 y 30 meV, de la tabla 6.3) obtenidos de los ajust-

**Tabla 6.4** Parámetros de los mejores ajustes lineales en la figura 6.18, correspondientes a la ecuación (6.7), de cada una de las componentes.

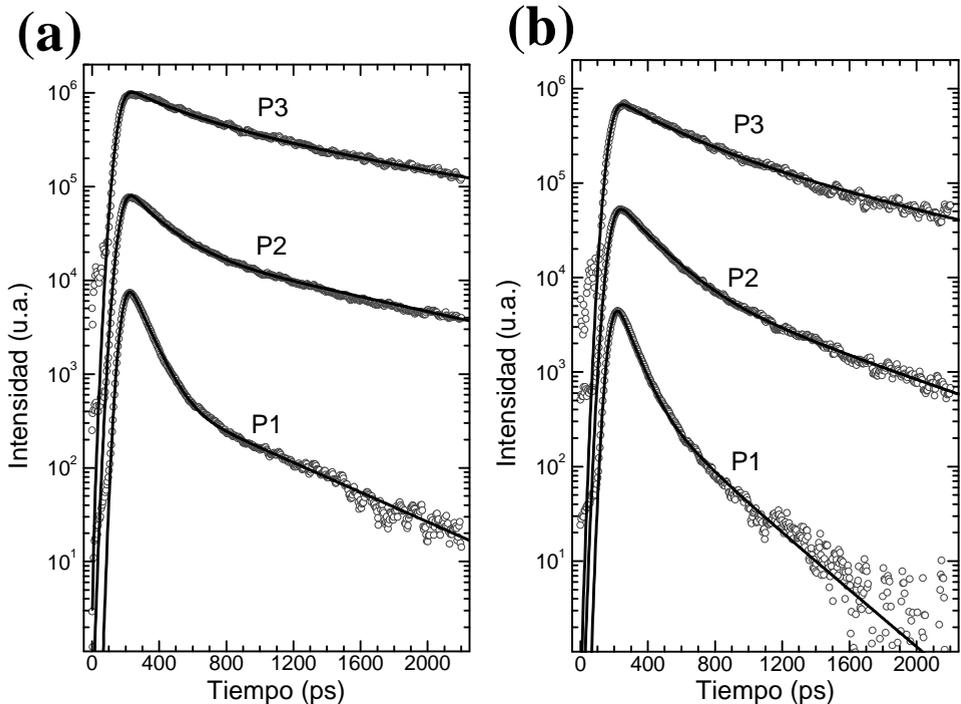
Componente	$t_{LF}$ (ps)	$\Delta E_L$ (meV)
P3 (1.028 eV)	210	30
P2 (1.080 eV)	225	17.5
P1 (1.136 eV)	218	2.0

tes de la ecuación (5.2) a la evolución con la temperatura de la intensidad integrada de PL de las componentes P1, P2 y P3, y ahora pueden ser claramente asociadas a  $\Delta E_L$ . Evidentemente, los valores de  $\Delta E_L$  obtenidos de los ajustes mostrados en la figura 6.18 son más directos y fiables que los valores de  $E_l$  de la tabla 6.3, que son obtenidos de la dependencia con la temperatura de la intensidad integrada de PL por debajo de los 100 K. Los resultados de los ajustes en la figura 6.18 también nos permiten extraer valores aproximados para  $t_{LF} = 218, 225, 210$  ps para las componentes P1, P2 y P3, respectivamente.

A continuación, en el siguiente apartado, se muestran los resultados de TRPL para altas potencias de excitación, donde será necesario un ajuste de las curvas obtenidas de la resolución numérica de las ecuaciones (6.3) y (6.4) en función del tiempo.

### 6.3.3 Resultados de TRPL a alta potencia de excitación

Si la potencia de excitación es muy alta, los transitorios de PL que se obtienen para las muestras de hilos cuánticos de InAs/InP dejan de seguir un decaimiento mono-exponencial. Ya se observó en la figura 6.13 que, para una densidad de potencia de  $100 \text{ W/cm}^2$ , el transitorio de PL de la componente P2 ya no se ajustaba perfectamente a un decaimiento mono-exponencial. En la figura 6.19(a) se muestran las



**Figura 6.19** Medidas de TRPL bajo una densidad de excitación de  $2 \text{ kW/cm}^2$  para las componentes P1, P2 y P3 de la muestra C1 realizadas a (a) 10 K y (b) 145 K. En línea continua se representa el mejor ajuste de la resolución numérica del modelo.

medidas de TRPL a 10 K para las energías de detección correspondientes a las componentes P1-P3, utilizando una densidad de potencia de  $2 \text{ kW/cm}^2$ , donde ahora observamos más claramente un decaimiento bi-exponencial en lugar de mono-exponencial. Se observa una primera zona caracterizada por un tiempo de decaimiento corto seguido de otro más largo. Según el modelo anteriormente descrito, podríamos esperar que el tiempo de decaimiento más corto correspondiera al tiempo de vida radiativo de los excitones casi-libres ( $t_F$ ) y el tiempo más largo al de los excitones localizados ( $t_L$ ). Para menor energía de detección (componente P3) se observan tiempos de decaimiento más largos y la forma del transitorio se vuelve más mono-exponencial. Como deducimos de los resultados a baja potencia de excitación, la emisión de la componente P3 parece estar ligada principalmente a excitones localizados y la componente P1 a excitones casi-libres. Esto se refleja en las medidas a alta potencia de excitación, ya que para la componente P3 se observa una ligera diferencia con el decaimiento mono-exponencial debido a un cierto grado de saturación de los estados localizados.

En la figura 6.19(b) se muestran las medidas a 145 K. Al aumentar la temperatura se observa una reducción de los dos tiempos de decaimiento característicos de los transitorios de PL. Esto se debe a la contribución de los canales de recombinación no-radiativo, mayor al aumentar la temperatura. Para el caso del tiempo más corto, correspondiente a los excitones libres,  $t_F$ , el tiempo de vida no-radiativo viene dado por el escape térmico hacia la barrera de InP [ecuación (6.3)]. Para los excitones localizados, el tiempo de vida no-radiativo estará dominado por el escape térmico desde los estados localizados hacia los estados libres con una energía de activación  $\Delta E_L$  [ecuación (6.4)], según discutimos en la sección anterior.

Para la resolución numérica, en función del tiempo, de las ecuaciones (6.3) y (6.4) se van a realizar unas ligeras modificaciones. En primer lugar, el ritmo de generación de portadores,  $G$ , se sustituye por un pulso gaussiano, que es más realista:

$$g e^{-\left(\frac{t}{w}\right)^2}. \quad (6.8)$$

Este pulso incluye la excitación del pulso láser, la relajación de los portadores generados y la formación del excitón.<sup>29</sup> En segundo lugar, suponiendo equilibrio térmico entre los estados libres y localizados, la dependencia con la temperatura de la relación entre los tiempos característicos  $t_{LF}$  y  $t_{FL}$  se espera que sea proporcional a la temperatura:<sup>28,30</sup>

$$\frac{1}{t_{LF}} = \frac{R}{t_{FL}} T, \quad (6.9)$$

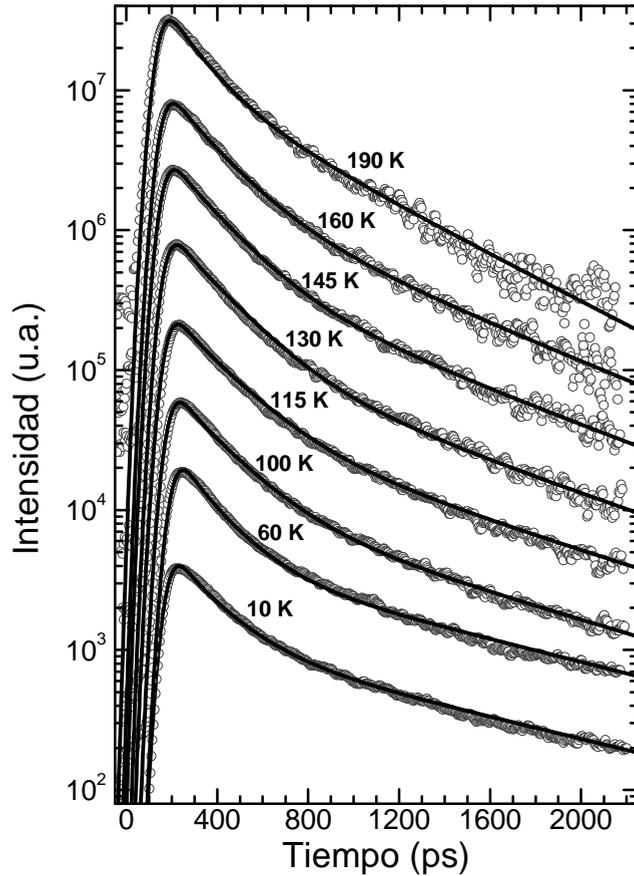
siendo  $R$  una constante de proporcionalidad. Así, las ecuaciones (6.3) y (6.4) quedarían ahora:

$$\frac{dF}{dt} = -\frac{F}{\tau_F} - (1 - L/N_L) \frac{F}{\tau_{FL}} - F G_{FB} \exp(-E_A/kT) + L \frac{RT \exp(-DE_L/kT)}{\tau_{FL}} + g e^{-\left(\frac{L}{w}\right)^2}, \quad (6.10)$$

$$\frac{dL}{dt} = -\frac{L}{\tau_L} - L \frac{RT \exp(-DE_L/kT)}{\tau_{FL}} + (1 - L/N_L) \frac{F}{\tau_{FL}}. \quad (6.11)$$

Además, vamos a definir el parámetro  $g$  como la relación entre la densidad de estados localizados y la densidad de los pares electrón-hueco generados en cada pulso,

$$g = \frac{N_L}{G}, \quad (6.12)$$



**Figura 6.20** Resultados de TRPL obtenidos a varias temperaturas de la componente P2 de la muestra C1 (símbolos) junto a los ajustes obtenidos a partir del modelo (línea continua).

donde ahora  $G$  vendría dado por

$$G = \int_{-\infty}^{\infty} g e^{-\left(\frac{t}{w}\right)^2} dt. \quad (6.13)$$

Este parámetro  $g$  representará el grado de saturación de los estados localizados, y que será responsable del comportamiento bi-exponencial del transitorio de PL.

Las curvas representadas en la figura 6.19 corresponden al mejor ajuste del transitorio expresado en la ecuación (6.5) a las medidas de TRPL para las componentes P1, P2, P3 al resolver numéricamente las ecuaciones (6.10) y (6.11). Los ajustes no se han realizado solamente a los resultados correspondientes a una sola temperatura por separado, sino que se han obtenido los parámetros que mejor se adaptan a la evolución del transitorio con la temperatura. En particular, en la figura 6.20 se muestran los resultados de la componente P2 para varias temperaturas junto a las curvas obtenidas a partir del modelo. Los parámetros que dan el mejor ajuste al resolver las ecuaciones se exponen en la tabla 6.5. Los valores de  $t_L$ ,  $E_A$ ,  $\Delta E_L$ ,  $G_{FB}$ ,  $R$ ,  $t_{FL}$  y  $N_L$  son los mismos para todas las temperaturas. El valor de  $t_F$  aumenta ligeramente con la temperatura hasta los 130 K, y más rápidamente por encima de esta temperatura. En el caso de la componente P1, a 10 K,  $t_F = 110$  ps, y aumenta hasta 145 ps a 130 K y casi hasta 450 ps para 205 K. La componente P2,  $t_F = 360$  ps a 10 K, sube hasta 400 para 130 K y al llegar a los 205 K se obtiene un valor de 1200 ps. Por último, para la componente P3, a los 10 K toma un valor de  $t_F = 800$  ps, a 130 K el mejor ajuste se obtiene para  $t_F = 900$  ps, y para una temperatura de 205 K tiene que tener un valor muy grande, de tal forma que, según la ecuación (6.5), la contribución de los excitones casi-libres ( $F$ ) en el transitorio es pequeña comparado con la de los localizados ( $L$ ). La densidad de pares electrón-hueco generados,  $G$ , se ha tenido que variar ligeramente al aumentar la temperatura. Esto es razonable ya que la potencia del láser de Ti:Zafiro podría variar durante el ciclo de medida, o podría deberse a la dependencia con la temperatura de la absorción de la capa de recubrimiento de InP,<sup>31</sup> o del ritmo de captura de portadores hacia los hilos cuánticos de InAs. Para la componente P1 se tienen valores de  $g$  entre 0.10 - 0.13, para P2 entre 0.3 - 0.5, y para P3 entre 0.4 - 0.7. Estos valores reflejan la alta contribución de excitones libres y localizados en las componentes P1 y P3, respectivamente.

El valor obtenido de  $t_L$  para las diferentes componentes (P1, P2, P3) es 550, 1100 y 1400 ps. Los valores para las componentes P2 y P3 se corresponden muy bien

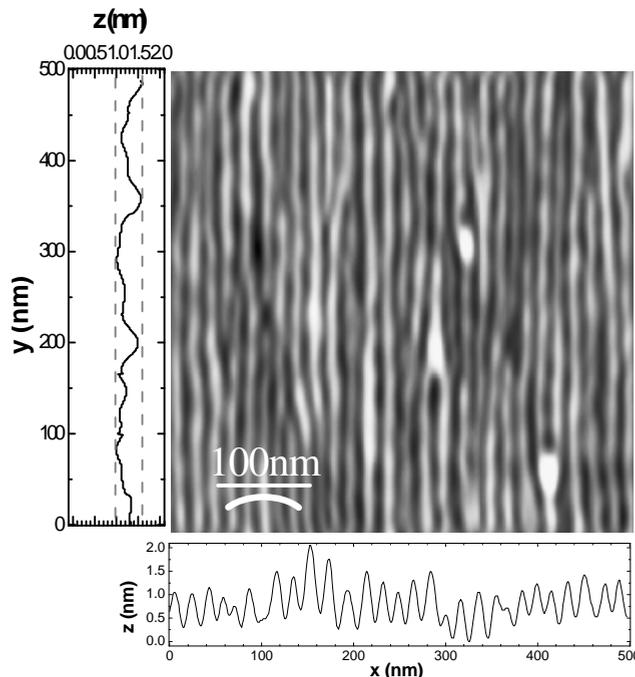
**Tabla 6.5** Parámetros que dan el mejor ajuste a las medidas de TRPL de las tres componentes de la muestra C1 en función de la temperatura al resolver las ecuaciones (6.10) y (6.11).

Comp.	$t_F$ (ps) a 10 K	$t_L$ (ps)	$g$	$E_A$ (meV)	$G_{FB}$ (s <sup>-1</sup> )	$\Delta E_L$ (meV)	$R$ (10 <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup> )	$t_{FL}$ (ps)
P1	110	550	0.10 - 0.13	70	10 <sup>12</sup>	3	3.4	100
P2	360	1100	0.3 - 0.5	112	4 10 <sup>12</sup>	17	6.9	200
P3	800	1400	0.4 - 0.7	130	36 10 <sup>12</sup>	26	14	400

con los ajustes a decaimientos mono-exponenciales obtenidos a baja potencia de excitación (ver figura 6.14), aunque el valor para la componente P1 parece que difiere un poco. Hay que tener en cuenta que para la componente P1 existe una densidad de estados localizados menor, y los resultados obtenidos a baja potencia de excitación presentados en el apartado anterior aún tienen una cierta contribución de la emisión de los excitones casi-libres, que impide un ajuste realista del transitorio de PL a un decaimiento mono-exponencial.

Los valores de la energía de activación desde el nivel de los estados libres hacia la barrera ( $E_A$ ) y de la energía de separación entre los estados localizados y libres ( $\Delta E_L$ ) son muy parecidos a los obtenidos a partir de la PL en función de la temperatura ( $E_2$  en la tabla 6.3) y de los resultados de TRPL a baja potencia de excitación (tabla 6.4). Los valores obtenidos de  $G_{FB}$  son razonables en este tipo de muestras ( $G_2$  en la tabla 6.3) y en otras muestras basadas en nanoestructuras cuánticas semiconductoras.<sup>32,33</sup>

Respecto a los valores tan grandes de  $t_{FL}$  obtenidos para las tres componentes: 100, 200 y 400 ps, significaría que el excitón libre recorrería varias decenas de nanómetros antes de encontrar un centro de localización. Esto parece razonable desde el punto de vista de las fluctuaciones de altura encontradas en los perfiles a lo largo de un hilo en las imágenes de AFM (ver figura 6.21), donde se observan cambios significativos de altura sobre distancias medias de unos 100 nm.



**Figura 6.21** Imagen de AFM de 500x500 nm donde se muestran dos perfiles: uno transversal a los hilos (horizontal) y otro a lo largo de un hilo (vertical). El perfil a lo largo de un hilo muestra las fluctuaciones de altura que existen.

Para los valores de  $R$  no se tienen referencias pero habría que destacar que el valor de  $RT/t_{FL}$  para temperaturas entre 130-300 K en las tres componentes estaría entre 200 y 100 ps, valores comparables a los obtenidos a partir de los resultados de TRPL a baja potencia (ver tabla 6.4), aunque estos últimos sean constantes con la temperatura.

A partir de los valores de  $g$  se puede obtener una estimación de la densidad superficial de estados localizados. Teniendo en cuenta que la anchura del pulso láser es de 1 ps y la energía de emisión 1.7 eV, la densidad de fotones que llegan a la superficie de la muestra es de  $7 \cdot 10^9$  fotones/cm<sup>2</sup> para la densidad de potencia utilizada en este caso, 2 kW/cm<sup>2</sup>. Este valor lo obtenemos suponiendo que todos los pares electrón-hueco fotogenerados contribuyen a la emisión de PL de los hilos cuánticos, lo cual es realista porque el coeficiente de absorción del InP para la longitud de onda del láser es de unos  $5 \cdot 10^4$  cm<sup>-1</sup> (unos 200 nm de InP absorberían más del 60% de la luz incidente).<sup>34</sup> Con lo cual, tendremos que a los hilos llegan unos  $7 \cdot 10^9$  pares electrón-hueco por cm<sup>2</sup>. Así, utilizando el valor de  $g$  obtenido de los ajustes, tendremos aproximadamente una densidad de estados localizados de  $7 \cdot 10^8$ ,  $2.8 \cdot 10^9$ , y  $3.9 \cdot 10^9$  cm<sup>-2</sup>, para las componentes P1, P2 y P3, respectivamente. De la imagen de AFM en la figura 6.21 se puede estimar una densidad de zonas de defectos (islotos o zonas de mayor altura) de unos  $50 \cdot 10^9$  cm<sup>-2</sup>, que es del orden de las densidades de estados localizados obtenidos con nuestro modelo aplicado a los resultados de TRPL. Según este resultado, parece razonable asociar principalmente los centros de localización a las fluctuaciones de altura de los hilos, aunque por el valor tan pequeño de  $\Delta E_L$  obtenido para la componente P1, parece más razonable asociar los efectos de localización de esta componente a fluctuaciones de anchura de los hilos.

## 6.4 Conclusiones

En la primera parte de resultados de este capítulo, en la sección 6.2, hemos descrito tres vías diferentes para cambiar la longitud de onda de emisión de los hilos cuánticos de InAs/InP por medio de modificar su altura durante el proceso de crecimiento. Uno de los métodos consiste en variar la cantidad de InAs depositada. Los otros dos métodos explorados están relacionados con el control de los procesos de intercambio As/P durante el crecimiento de la capa de InAs/InP para la formación de los hilos cuánticos y durante el crecimiento de la capa de recubrimiento InP/InAs sobre los hilos ya formados. Aprovechando la ventaja del intercambio As/P en ambas intercaras, hemos demostrado que el tamaño de los hilos cuánticos puede ser cambiado utilizando diferentes velocidades de crecimiento de InAs y/o diferentes temperaturas de sustrato durante el crecimiento de la capa de recubrimiento de InP.

En resumen, nuestros resultados experimentales muestran que es posible conseguir un gran desplazamiento de la emisión óptica hacia largas longitudes de onda al aumentar el espesor de InAs depositado, una sintonización más fina de la longitud de onda de emisión al cambiar la velocidad de crecimiento de InAs, y una variación de tipo escalonada de la longitud de onda al cambiar la temperatura de sustrato durante el crecimiento de la capa de recubrimiento de InP. Al mismo tiempo, la combinación

de los tres procedimientos permite sintonizar la emisión de los hilos cuánticos dentro de un amplio rango de longitudes de onda, 1.2 – 1.9  $\mu\text{m}$  a temperatura ambiente.

La principal desventaja de la extensión de la emisión hacia longitudes de onda más largas es el ensanchamiento de los picos de emisión obtenidos para los mayores espesores de InAs depositados, como se discutió en 6.2.2. Esto lleva a la formación de una distribución de tamaños de los hilos cuánticos (anchos y ondulados) muy des-uniforme, además de la aparición de islas tridimensionales (o estructuras de tipo punto cuántico), como se observa en las imágenes de AFM. La coexistencia de ambos tipos de nanoestructuras produce el ensanchamiento de la banda de PL observada (muestras A3 y A4). A pesar de obtener bandas de PL anchas, es de destacar la extensión de la emisión hacia longitudes de onda tan largas en el sistema InAs/InP, rangos que son inaccesibles con el crecimiento de pozos cuánticos, particularmente útiles para algunos tipos de diodos láser.<sup>12</sup>

En la segunda parte de los resultados, sección 6.3, hemos estudiado la dinámica de la recombinación excitónica en los hilos cuánticos InAs/InP a través de las medidas de PL y TRPL. El estudio de la emisión de PL revela que el mecanismo de la disminución de la intensidad de PL que limita la emisión de las muestras a temperatura ambiente sea debido probablemente al escape térmico de los electrones hacia la barrera de InP, ya que un escape térmico ambipolar necesitaría de la existencia de una capa mojante de InAs (como muestras de cajas cuánticas de InAs/GaAs), que no se observa en los experimentos ópticos ni morfológicos. La dependencia con la temperatura de los tiempos de recombinación radiativo y no-radiativo obtenidos en los experimentos de TRPL indican una influencia de efectos de localización en la dinámica de recombinación del excitón. Describimos esta dinámica utilizando un modelo basado en un sistema de ecuaciones de balance con tres niveles. Este modelo nos permite extraer información cuantitativamente de los procesos de recombinación para las diferentes familias de tamaños (cada una caracterizada por una componente gaussiana en la banda de PL): las energías de localización del excitón y los ritmos de transferencia de los excitones desde los estados localizados hacia los estados libres. Estas energías de localización son mayores en la parte de baja energía de la banda de PL (30 meV), indicando un alto grado de localización para los excitones (principalmente debido a fluctuaciones de altura de los hilos). Por el contrario, se encuentran valores más pequeños de la energía de localización en la cola de alta energía de la banda de PL, atribuido a la existencia de excitones localizados por desorden (principalmente debido a fluctuaciones de anchura de los hilos), como ocurre típicamente en hilos de ranura en V.

De la resolución numérica de las ecuaciones del modelo con los parámetros óptimos se obtiene una buena correspondencia con los resultados experimentales de TRPL bajo alta potencia de excitación. Los valores de los parámetros que mejor ajustan a las medidas parecen razonables comparados con los resultados obtenidos en función de la temperatura de PL y TRPL en condiciones de baja potencia de excitación. Además, a partir de estos parámetros y conociendo la densidad de potencia de

excitación, se obtiene una estimación de la densidad de centros de localización, que es del mismo orden que la densidad de regiones donde hay un cambio significativo de altura calculado a partir de las imágenes de AFM ( $\sim 10^9 \text{ cm}^{-2}$ ).

## Bibliografía

- <sup>1</sup> J. Brault, M. Gendry, G. Grenet, G. Hollinger, Y. Desières y T. Benyattou, *Alloying effects in self-assembled InAs/InP dots*, J. Cryst. Growth **201-202**, 1176 (1999).
- <sup>2</sup> B. X. Yang, L. He y H. Hasegawa, *Properties of InAs<sub>x</sub>P<sub>1-x</sub> Layer Formed by P-As Exchange Reaction on (001)InP Surface Exposed to As<sub>4</sub> Beam*, J. Electron. Mater. **25**, 379 (1996).
- <sup>3</sup> D. Fuster, M. U. González, L. González, Y. González, T. Ben, A. Ponce, S. I. Molina y J. Martínez-Pastor, *Size control of InAs/InP(001) quantum wires by tailoring P/As exchange*, Appl. Phys. Lett. **85**, 1424 (2004).
- <sup>4</sup> M. U. González, J. M. García, L. González, J. P. Silveira, Y. González, J. D. Gómez y F. Briones, *In situ measurements of As/P exchange during InAs/InP (001) quantum wires growth*, Appl. Surf. Sci. **188**, 188 (2002).
- <sup>5</sup> H. R. Gutiérrez, M. A. Cotta y M. M. G. de Carvalho, *Faceting evolution during self-assembly of InAs/InP quantum wires*, Appl. Phys. Lett. **79**, 3854 (2001).
- <sup>6</sup> D. Fuster, L. González, Y. González, J. Martínez-Pastor, T. Ben, A. Ponce y S. I. Molina, *Emission wavelength engineering of InAs/InP(001) quantum wires*, European Physical Journal B **40**, 433 (2004).
- <sup>7</sup> H. R. Gutiérrez, M. A. Cotta, and M. M. G. de Carvalho, *Shape Transition in Self-Organized InAs/InP Nanostructures*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **707**, N5.7 (2002).
- <sup>8</sup> J. M. García, L. González, M. U. González, J. P. Silveira, Y. González y F. Briones, *InAs/InP(001) quantum wire formation due to anisotropic stress relaxation: in situ stress measurements*, J. Cryst. Growth **227-228**, 975 (2001).
- <sup>9</sup> M. U. González, L. González, J. M. García, Y. González, J. P. Silveira y F. Briones, *Stress evolution aspects during InAs/InP (001) quantum wires self-assembly*, Microelectron. J. **35**, 13 (2004).
- <sup>10</sup> B. Alén, J. Martínez-Pastor, A. García-Cristóbal, L. González y J. M. García, *Optical transitions and excitonic recombination in InAs/InP self-assembled quantum wires*, Appl. Phys. Lett. **78**, 4025 (2001).
- <sup>11</sup> J. Maes, M. Hayne, Y. Sidor, B. Partoens, F. M. Peeters, Y. González, L. González, D. Fuster, J. M. García y V. V. Moshchalkov, *Electron wave-function spillover in self-assembled InAs/InP quantum wires*, Phys. Rev. B **70**, 155311 (2004).
- <sup>12</sup> R. Schwertberger, D. Gold, J. P. Reithmaier, and A. Forchel, *Epitaxial growth of 1.55  $\mu\text{m}$  emitting InAs quantum dashes on InP-based heterostructures by GS-MBE for long-wavelength laser applications*, J. Crystal Growth **251**, 248 (2003).
- <sup>13</sup> H. Yang, P. Ballet y G. J. Salamo, *Formation of quantum wires and dots on InP(001) by As/P exchange*, J. Appl. Phys. **89**, 7871 (2001).
- <sup>14</sup> D. Fuster, M. U. González, L. González, Y. González, T. Ben, A. Ponce y S. I. Molina, *Stacking of InAs/InP(001) quantum wires studied by in situ stress measurements: Role of inhomogeneous stress fields*, Appl. Phys. Lett. **84**, 4723 (2004).
- <sup>15</sup> Y. Kobayashi and N. Kobayashi, *In Situ Interface Control of Pseudomorphic InAs/InP Quantum Well Structure Growth by Surface Photo-Absorption*, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 **31**, 3988 (1992).

- <sup>16</sup> R. Zimmermann y E. Runge, *Excitons in Narrow Quantum Wells: Disorder Localization and Luminescence Kinetics*, Phys. Status Solidi A **164**, 511 (1997).
- <sup>17</sup> C. Rudamas, J. Martínez-Pastor, L. González, A. Vinattieri y M. Colocci, *Exciton kinetics and luminescence in disordered  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}/\text{GaAs}$  quantum wells*, Phys. Status Solidi C **0**, 1429 (2003).
- <sup>18</sup> J. Bellessa, V. Voliotis, R. Grousson, X. L. Wang, M. Ogura y H. Matsuhata, *Quantum-size effects on radiative lifetimes and relaxation of excitons in semiconductor nanostructures*, Phys. Rev. B **58**, 9933 (1998).
- <sup>19</sup> D. Y. Oberli, M.-A. Dupertuis, F. Reinhardt, and E. Kapon, *Effect of disorder on the temperature dependence of radiative lifetimes in V-groove quantum wires*, Phys. Rev. B **59**, 2910 (1999).
- <sup>20</sup> H. Akiyama, S. Koshiba, T. Someya, K. Wada, H. Noge, Y. Nakamura, T. Inoshita, A. Shimizu y H. Sakaki, *Thermalization effect on radiative decay of excitons in quantum wires*, Phys. Rev. Lett. **72**, 924 (1994).
- <sup>21</sup> M. Notomi, S. Nojima, M. Okamoto, H. Iwamura, T. Tamamura, *Size dependence of lateral quantum-confinement effects of the optical response in  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{InP}$  quantum wires*, Phys. Rev. B **52**, 11073 (1995).
- <sup>22</sup> H. Weman, M.-A. Dupertuis, E. Martinet, A. Rudra y E. Kapon, *Efficient narrow linewidth excitonic emission at room temperature from  $\text{GaAs}/\text{AlGaAs}$  V-groove quantum wire light-emitting diodes*, Appl. Phys. Lett. **79**, 4 (2001).
- <sup>23</sup> D. S. Citrin, *Radiative lifetimes of excitons in quantum wells: Localization and phase-coherence effects*, Phys. Rev. B **47**, 3832 (1993).
- <sup>24</sup> A. Feltrin, J. L. Staehli, B. Deveaud y V. Savona, *Modeling the photoluminescence lifetime in realistic quantum wires*, Phys. Rev. B **69**, 233309 (2004).
- <sup>25</sup> G. Bacher, J. Kovac, K. Streubel, H. Schweizer y F. Scholz, *Exciton dynamics for extended monolayer islands in thin  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{InP}$  quantum wells*, Phys. Rev. B **45**, 9136 (1992).
- <sup>26</sup> D. S. Citrin, *Long intrinsic radiative lifetimes of excitons in quantum wires*, Phys. Rev. Lett. **69**, 3393 (1992).
- <sup>27</sup> D. Gershoni, M. Katz, W. Wegscheider, L. N. Pfeiffer, R. A. Logan y K. West, *Radiative lifetimes of excitons in quantum wires*, Phys. Rev. B **50**, 8930 (1994).
- <sup>28</sup> K. Herz, G. Bacher, A. Forchel, H. Straub, G. Brunthaler, W. Faschinger, G. Bauer y C. Vieu, *Recombination dynamics in dry-etched  $(\text{Cd},\text{Zn})\text{Se}/\text{ZnSe}$  nanostructures: Influence of exciton localization*, Phys. Rev. B **59**, 2888 (1999).
- <sup>29</sup> H. Hillmer, A. Forchel, S. Hansmann, M. Morohashi, E. Lopez, H. P. Meier y K. Ploog, *Optical investigations on the mobility of two-dimensional excitons in  $\text{GaAs}/\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$  quantum wells*, Phys. Rev. B **39**, 10901 (1989).
- <sup>30</sup> C. I. Harris, B. Monemar, H. Kalt, P. O. Holtz, M. Sundaram, J. L. Merz y A. C. Gossard, *Exciton dynamics in  $\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  doped quantum wells*, Phys. Rev. B **50**, 18367 (1994).
- <sup>31</sup> W. J. Turner, W. E. Reese y G. D. Pettit, *Exciton Absorption and Emission in InP*, Phys. Rev. **136**, A1467 (1964).
- <sup>32</sup> S. Sanguinetti, M. Heinini, M. Grassi Alessi, M. Capizzi, P. Frigeri y S. Franchi, *Carrier thermal escape and retrapping in self-assembled quantum dots*, Phys. Rev. B **60**, 8276 (1999).

- <sup>33</sup> R. Heitz, M. Veit, N. Ledentsov, A. Hoffmann, D. Bimberg, V. Ustinov, P. Kop'ev y Z. Alferov, *Energy relaxation by multiphonon processes in InAs/GaAs quantum dots*, Phys. Rev. B **56**, 10435 (1997).
- <sup>34</sup> D. E. Aspens y A. A. Studna, *Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb from 1.5 to 6.0 eV*, Phys. Rev. B **27**, 985 (1983).

## 7 Apilamiento de hilos cuánticos InAs/InP

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en muestras que contienen varias capas de hilos cuánticos de InAs apiladas en la dirección de crecimiento (001). Estas capas de hilos cuánticos están separadas por capas de InP similares a las capas de recubrimiento presentes en las muestras de una sola capa de hilos, utilizadas para la caracterización óptica, que son llamadas capas espaciadoras de InP. En la primera sección del capítulo se describirá con más detalle el proceso de crecimiento y la estructura de las muestras con hilos cuánticos apilados. En las siguientes secciones se mostrarán los resultados obtenidos en muestras de hilos cuánticos apilados al ir modificando diferentes parámetros de estas estructuras. Primero, el efecto de la tensión propagada verticalmente sobre el proceso de crecimiento de las diferentes capas y la morfología de los hilos cuánticos finalmente formados en las capas superiores. En segundo lugar, se muestran los resultados obtenidos a través de la caracterización óptica, es decir, mediante la PL y la TRPL donde se estudia el posible acoplamiento electrónico de los excitones entre las diferentes capas apiladas.

En el capítulo 2 ya se describió que la incorporación de nanoestructuras cuánticas auto-ensambladas en la región activa de diodos láser de semiconductor mejora la ganancia y reduce la corriente umbral. Sin embargo, debido a la baja densidad de estados electrónicos aparecen efectos de saturación de ganancia. Para resolver este problema y así poder conseguir emisión láser de alta potencia hay que incrementar la densidad de estados. En lugar de aumentar la densidad de nanoestructuras en una sola capa (lo cual está limitado porque pueden colapsar unas con otras) una posible alternativa es el crecimiento de varias capas de nanoestructuras separadas por capas espaciadoras. Cuantas más capas, más pares electrón-hueco se podrán inyectar y de esta manera la saturación de la ganancia del dispositivo láser que contenga estas capas se situará a una mayor densidad de corriente. Además, si se fabrican varias capas de

nanoestructuras apiladas separadas con una capa espaciadora suficientemente estrecha para que exista propagación de la tensión provocada por las nanoestructuras se consigue también una optimización en la distribución de tamaños de las nanoestructuras. Esto reduciría aun más la corriente umbral, ya que se tendría una densidad de estados mayor para la longitud de onda de emisión del láser. Con este método se consigue un filtrado de tamaños desde las capas inferiores hacia las superiores, quedando así una distribución de tamaños más estrecha en la mayoría de las capas de nanoestructuras.<sup>1,2</sup> En particular, este resultado ha sido observado en muestras de hilos cuánticos de InAs apilados fabricadas con anterioridad.<sup>3</sup>

Por debajo de un cierto espesor de capa espaciadora se observa una correlación vertical de las nanoestructuras en muestras que contienen varias capas apiladas, como ocurre en cajas cuánticas,<sup>4,5</sup> en anillos cuánticos,<sup>6</sup> y en nuestros hilos cuánticos.<sup>3,7</sup> Este efecto está relacionado con la propagación (y repetición al ir apilando capas) de un campo de tensión inhomogéneo en la superficie de la capa de recubrimiento producido por las nanoestructuras enterradas. Esta correlación vertical sería responsable de una mejora en la distribución de tamaños,<sup>1</sup> pero también de un efecto de auto-filtrado del tamaño medio dentro de la estructura de apilamiento vertical de las nanoestructuras.<sup>3,8</sup> Además, el espesor de la capa espaciadora entre las capas apiladas también afecta al tamaño medio de las nanoestructuras,<sup>8</sup> e incluso si llega a ser lo suficientemente pequeño, permite que haya un acoplamiento electrónico entre las diferentes capas apiladas.<sup>9</sup> En el primer caso, puede observarse un desplazamiento de la emisión óptica hacia longitudes de onda más largas (tamaños grandes) o cortas (tamaños pequeños),<sup>6,8,10</sup> mientras que se observa un desplazamiento hacia longitudes de onda más largas para el segundo caso.<sup>5,11,12</sup> Una de las consecuencias más importantes del acoplamiento electrónico es la deslocalización de la función de onda del excitón a lo largo de la dirección vertical, lo cual vuelve a disminuir la densidad de estados a cada energía.<sup>12,13</sup> Todos estos efectos modificarían las propiedades de un diodo láser que contenga este tipo de estructuras en su zona activa, por lo que es imprescindible conocer las propiedades de las capas de nanoestructuras apiladas.

## 7.1 Muestras de capas de hilos cuánticos apiladas

Las muestras de capas de hilos cuánticos de InAs apiladas que se han fabricado pueden dividirse en cuatro series. La primera serie (serie I) ha crecido sobre sustratos delgados de InP en forma de palanca a lo largo de la dirección [1-10] para el estudio mediante medidas *in situ* de la evolución de la tensión acumulada durante el crecimiento de capas apiladas de hilos cuánticos. Las 4 estructuras que han crecido en esta primera serie consisten en dos capas apiladas de hilos cuánticos de InAs separadas por una capa espaciadora de InP de diferentes espesores:  $d(\text{InP}) = 20, 10, 5$  y  $3$  nm, respectivamente. Entre cada estructura de 2 capas se ha depositado una capa gruesa de InP para desacoplar la tensión de las estructuras enterradas de la superficie y que así no influya en las medidas. En esta muestra los hilos cuánticos fueron formados depositando 2.5 MC de InAs con una  $r_g(\text{InAs})$  de 0.1 MC/s y una temperatura

de sustrato de 515 °C. La capa espaciadora de InP creció por ALMBE a una velocidad de 1 MC/s a una temperatura de sustrato baja ( $T_{SPC} = 380$  °C).

El resto de las muestras estudiadas en este capítulo se han realizado sobre sustratos estándar, y se han utilizado para realizar medidas ópticas y estructurales.

La segunda serie (serie II) consiste en 3 muestras con seis capas de hilos cuánticos apiladas separadas con capas de InP de diferentes espesores  $d(InP) = 20, 10$  y 5 nm. Además, en la superficie de la muestra recubierta con una capa de InP, con el espesor  $d(InP)$  correspondiente, se ha depositado otra capa de hilos cuánticos para su caracterización por AFM. El espesor de la capa de InAs para la formación de los hilos en cada capa corresponde al  $q_c$  (espesor crítico para la formación de los hilos definido en el capítulo 5), y fue depositada con una  $r_g(InAs)$  de 0.1 MC/s a una temperatura de sustrato de  $T_{SPC} = 515$  °C. Las capas espaciadoras de InP crecieron de la misma forma que en la serie I: por ALMBE a una temperatura de sustrato de 380 °C y una velocidad de 1 MC/s.

La tercera serie (serie III) es similar a la serie II pero consiste en 4 muestras de capas de hilos apiladas con  $d(InP) = 20, 10, 5$  y 3 nm, respectivamente. Por la misma razón que en la serie II, aquí también se ha depositado una capa de hilos cuánticos en la superficie. Los parámetros de crecimiento de los hilos fueron los mismos que la serie II, pero no para la capa espaciadora de InP. Ésta creció por MBE a la misma temperatura de sustrato que la deposición de la capa de InAs ( $T_{SPC} = 515$  °C) a una velocidad de crecimiento de 1 MC/s.

En la cuarta y última serie (serie IV) los hilos cuánticos de InAs y las capas

**Tabla 7.1** Parámetros estructurales y de crecimiento de las muestras de capas apiladas de hilos cuánticos de InAs/InP: n° de capas, espesor de InAs depositado ( $q_{InAs}$ ), espesor de la capa espaciadora de InP [ $d(InP)$ ], temperatura del sustrato durante el crecimiento de la capa espaciadora ( $T_{SPC}$ ) y si existe capa de hilos en la superficie (AFM).

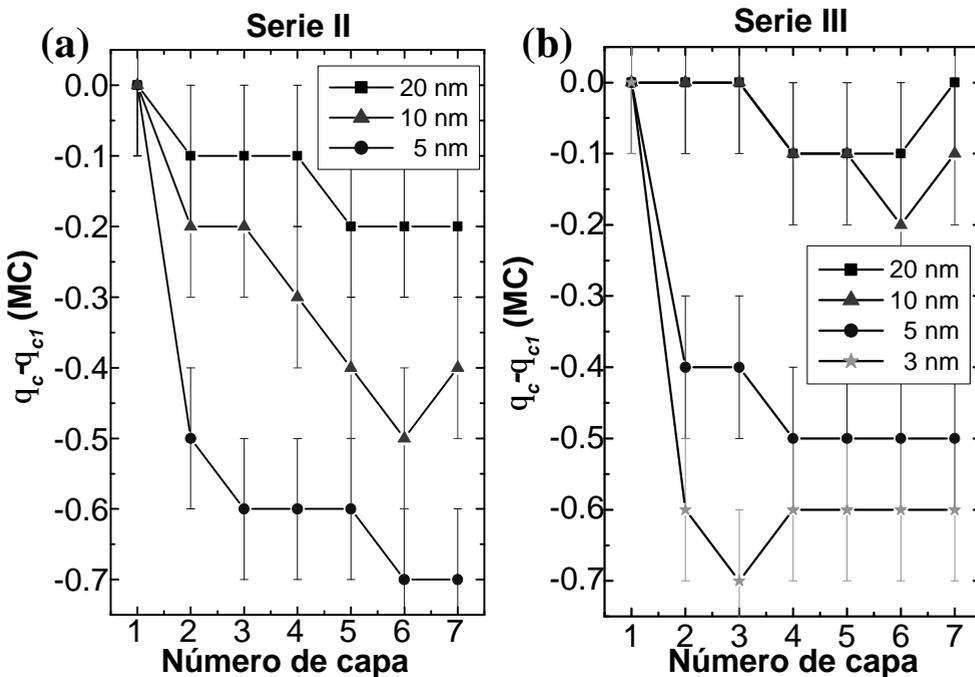
Serie	Muestra	capas	$q_{InAs}$	$d(InP)(nm)$	$T_{SPC}$ (°C)	AFM
I	I(1)	2	2.5 MC	20	380	
	I(2)			10	380	
	I(3)			5	380	
	I(4)			3	380	
II	II(1)	6	$q_c$	20	380	Sí
	II(2)	6		10	380	Sí
	II(3)	6		5	380	Sí
III	III(1)	6	$q_c$	20	515	Sí
	III(2)	6		10	515	Sí
	III(3)	6		5	515	Sí
	III(4)	6		3	515	Sí
IV	IV(1)	1	$q_c$	20	515	No
	IV(2)	2		20	515	No
	IV(3)	3		20	515	No
	IV(4)	4		20	515	No

espaciadoras de InP de espesor fijo en 20 nm crecen con las mismas condiciones que la serie III. Esta serie consiste en 4 muestras con  $d(\text{InP}) = 20$  nm que contienen 1, 2, 3 y 4 capas de hilos cuánticos, respectivamente, recubiertas con la capa de InP. En este caso no se depositó una capa de hilos en la superficie.

En la tabla 7.1 se muestran las características y los parámetros de crecimiento de las muestras que constituyen las cuatro series. La muestra de la serie I ha sido estudiada *in situ* durante el crecimiento mediante la técnica de medida de tensión y el RHEED. En esta serie, el nombre de la muestra indicado en la tabla 7.1 representa cada tipo de estructura de 2 capas apiladas. Las muestras de las otras tres series han sido medidas en el experimento de PL. Las muestras de las series II y III se han medido por AFM para observar el efecto de los parámetros de apilamiento sobre la morfología los hilos cuánticos sobre la superficie. Y por último, se realizaron medidas de TRPL sobre las muestras de las series III y IV.

## 7.2 Efecto de la tensión sobre el crecimiento de hilos cuánticos apilados

En esta sección vamos a estudiar como afecta la tensión provocada por hilos



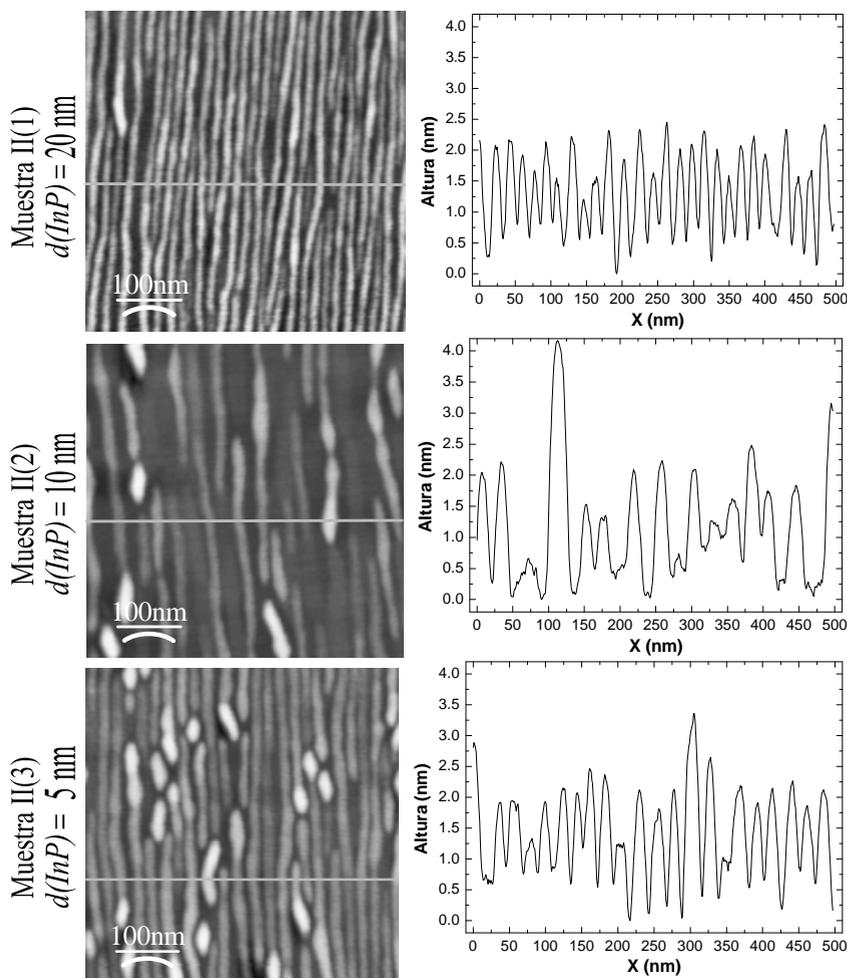
**Figura 7.1** Evolución del cambio de espesor crítico en cada capa de hilos cuánticos respecto a la primera detectado mediante el RHEED ( $q_c - q_{c1}$ ): (a) serie II, y (b) serie III de las muestras que contienen capas de hilos cuánticos apiladas. En la leyenda de cada gráfica se indica el espesor de la capa espaciadora de InP de cada muestra.

cuánticos de InAs enterrados en el crecimiento de la siguiente capa de hilos cuánticos depositada encima de la superficie de InP que recubre a la capa anterior.

Observando la transición del diagrama de difracción RHEED en cada capa durante el crecimiento de las series de muestras II y III obtenemos la evolución del espesor crítico de InAs,  $q_c$  en función del número de capa y en función del espesor de la capa espaciadora de InP. La evolución del cambio de  $q_c$  en cada capa respecto al correspondiente a la primera  $q_{c1}$  (que sería equivalente al de una capa simple de hilos cuánticos sin ser afectada por tensión alguna) se muestra en la figura 7.1. Este resultado da cuenta del efecto de la tensión sobre las sucesivas capas en estructuras que contienen varias capas apiladas. Observamos que por debajo de un cierto espesor para la capa espaciadora de InP, empieza a existir una influencia de los hilos enterrados sobre el crecimiento de los siguientes hilos. En el caso de la serie II parece que hasta para el mayor espesor de la capa espaciadora que se ha utilizado [ $d(\text{InP}) = 20$  nm] la tensión de los hilos enterrados afectan notablemente a las sucesivas capas [ver figura 7.1(a)]. Para la serie III, un  $d(\text{InP}) = 20$  nm no parece influir demasiado sobre el  $q_c$  de las sucesivas capas, teniendo en cuenta que el error cometido al detectar la transición en la pantalla del RHEED debido a la formación de los hilos cuánticos es del orden de 0.1 MC. Sin embargo, para un  $d(\text{InP}) = 10$  nm, el  $q_c$  empieza a cambiar a partir de la quinta capa. A partir de estos resultados se podría definir el espesor mínimo de la capa espaciadora de InP para tener totalmente desacopladas en tensión las capas apiladas de hilos cuánticos de InAs. Para la serie II parece que estaría por encima de los 20 nm, pero para la serie III sería justamente éste el espesor necesario. Esta diferencia entre las dos series es razonable ya que los hilos de la serie II son más altos que los de la serie III debido a las diferentes  $T_{SPC}$ , que equivaldrían a la  $T_{CAP}$  en las muestras de capa simple estudiadas en el anterior capítulo. Es razonable pensar que unas nanoestructuras enterradas más grandes inducirán una mayor tensión en la superficie para un mismo espesor de la capa espaciadora.

Otra diferencia que se observa entre las gráficas (a) y (b) de la figura 7.1 es la forma de la evolución del cambio de espesor crítico con el número de capas. En la serie III, para  $d(\text{InP}) = 5$  y 3 nm hay un descenso rápido del  $q_c$  en la segunda capa pero en las capas sucesivas el descenso es casi nulo dentro del error (0.1 MC). Por otro lado, en la serie II, para  $d(\text{InP}) = 10$  y 5 nm también parece que haya un descenso rápido en la segunda capa pero en las capas sucesivas el  $q_c$  sigue descendiendo, aunque más despacio, hasta llegar a una disminución de 0.3 MC desde la segunda capa de hilos.

Las gráficas de la variación del espesor crítico en las diferentes capas de las muestras 2, 3, y 4 que componen la serie IV no se muestran porque prácticamente no hay cambio. Son muestras realizadas con  $T_{SPC} = 515$  °C, lo que quiere decir que son hilos pequeños como los de la serie III y, dado que  $d(\text{InP}) = 20$  nm, el efecto de la propagación de la tensión en la dirección de crecimiento es despreciable, tal y como se observa en la figura 7.1(b).

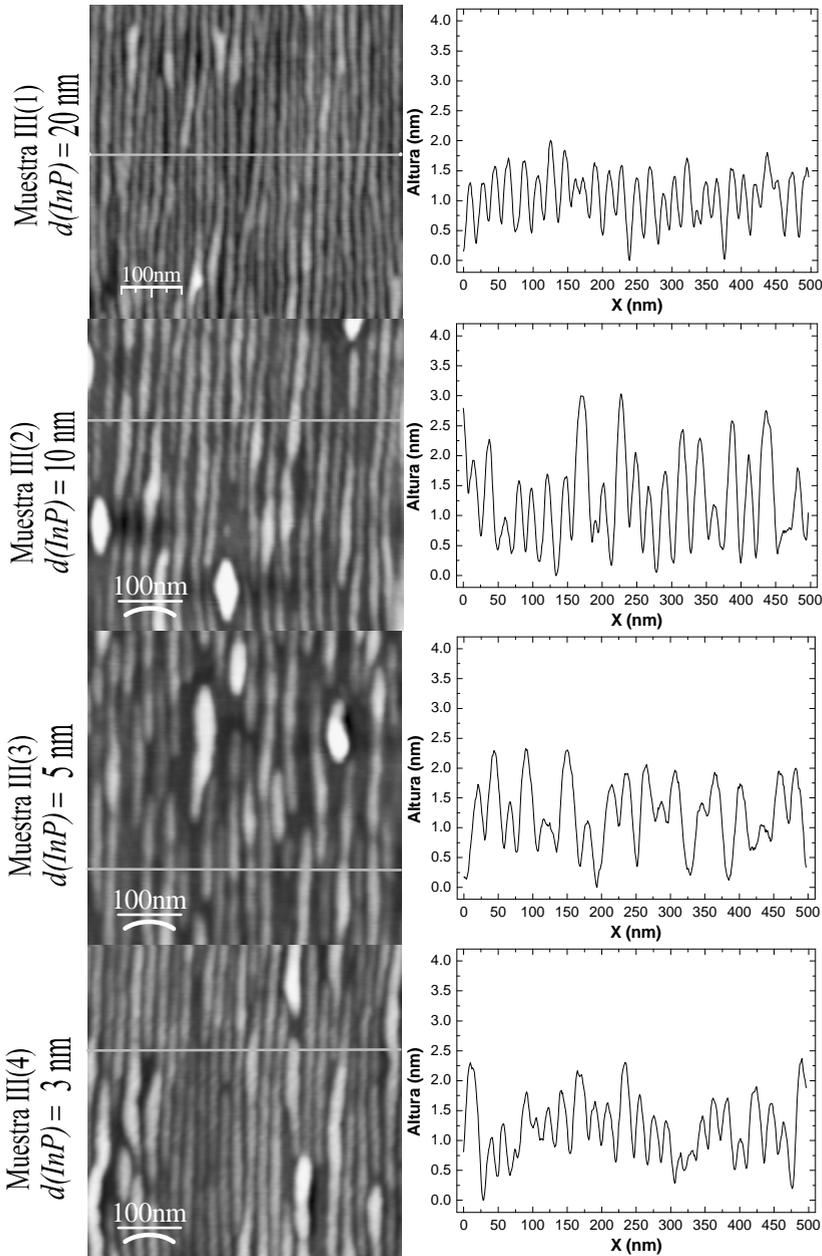


**Figura 7.2** Imágenes de AFM de los hilos cuánticos en la superficie de las muestras de la serie II. A la derecha se han representado los correspondientes perfiles que han sido indicados con una línea en las imágenes topográficas.

A continuación se van a mostrar los resultados medidos *ex-situ* con técnicas de caracterización morfológicas (AFM) y estructurales (TEM y rayos X) en las muestras de las series II, III, y IV con el objetivo de obtener información sobre el tamaño de los hilos cuánticos y su dependencia con el proceso de apilamiento.

### 7.2.1 Caracterización morfológica por AFM

En las imágenes de AFM (ver figuras 7.2 y 7.3) de la última capa de hilos cuánticos depositada en la superficie de las muestras de las series II y III se observan cambios en el tamaño y la distribución de los hilos. Los cambios en la morfología no son de forma monótona en función del espesor de la capa espaciadora de InP. En la serie II se observa un descenso brusco en la densidad (o aumento del periodo de se-



**Figura 7.3** Imágenes de AFM de los hilos cuánticos en la superficie de las muestras de la serie III. A la derecha se han representado los correspondientes perfiles que han sido indicados con una línea en las imágenes topográficas.

paración entre los hilos) cuando  $d(\text{InP}) = 10 \text{ nm}$ . Si el  $d(\text{InP})$  se reduce a 5 nm vuelve a aumentar la densidad superficial de hilos. En la serie III también se observa este descenso de la densidad de hilos cuánticos en la superficie, pero lo hace cuando

$d(\text{InP}) = 5$  nm. El hecho de que ocurra un efecto similar en las dos series pero a diferente  $d(\text{InP})$  podría estar relacionado con la diferencia de tamaño de los hilos cuánticos entre ellas, como ya se ha descrito antes. Estos cambios en el tamaño y la morfología de los hilos durante el crecimiento de las estructuras apiladas están relacionados con la propagación de la tensión acumulada en la dirección de crecimiento, pero esto se discutirá más adelante, después de presentar todos los resultados estructurales obtenidos.

### 7.2.2 Caracterización estructural por rayos X

Para comprobar que las estructuras periódicas, compuestas por capas de hilos cuánticos de InAs y capas espaciadoras de InP, se corresponden con los valores nominales depositados durante el proceso de crecimiento se han realizado medidas de difracción por rayos X.

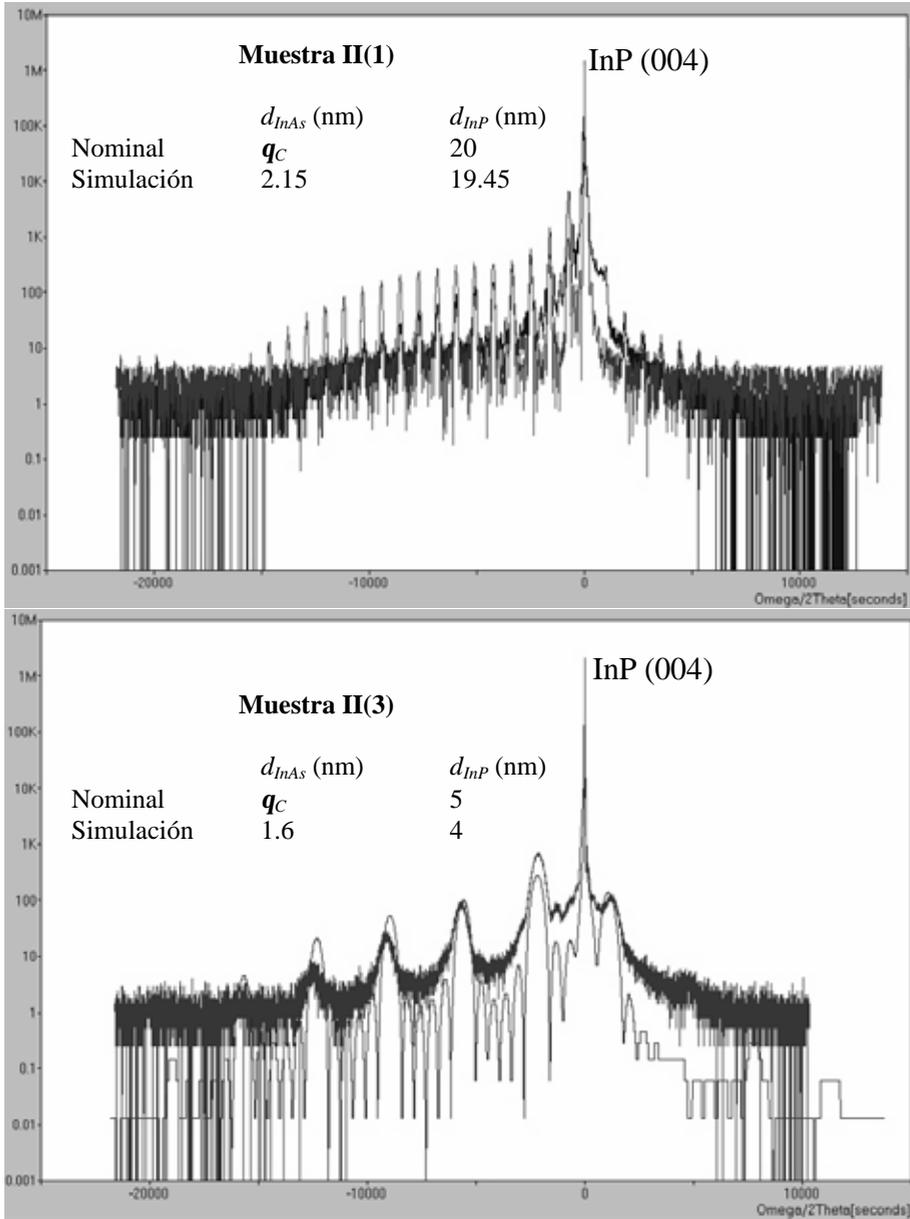
En la figura 7.4 se muestran los difractogramas medidos para las muestras II(1) y II(3) en torno a la reflexión (004) del sustrato InP(001), junto a las simulaciones realizadas suponiendo una estructura periódica de capas planas de InAs e InP. Las condiciones de medida fueron descritas en el la sección 3.3.2 (página 36).

Los resultados de la simulación para la muestra II(1) muestra un espesor de la capa de InAs ( $d_{\text{InAs}}$ ) de 2.15 nm y de la capa de InP ( $d_{\text{InP}}$ ) de 19.45 nm. Para la muestra II(3) los resultados de la simulación han sido:  $d_{\text{InAs}} = 1.6$  nm y  $d_{\text{InP}} = 4$  nm. Los valores de  $d_{\text{InP}}$  en las dos muestras están en buen acuerdo con los valores nominales antes descritos en la tabla 7.1, dentro del margen de error del procedimiento. El valor de  $d_{\text{InAs}}$  está dentro del rango de la altura promedio de los hilos cuánticos obtenida de las imágenes de AFM. Estos valores se compararán con los obtenidos por las otras técnicas que hemos usado para estudiar estas muestras: TEM y PL

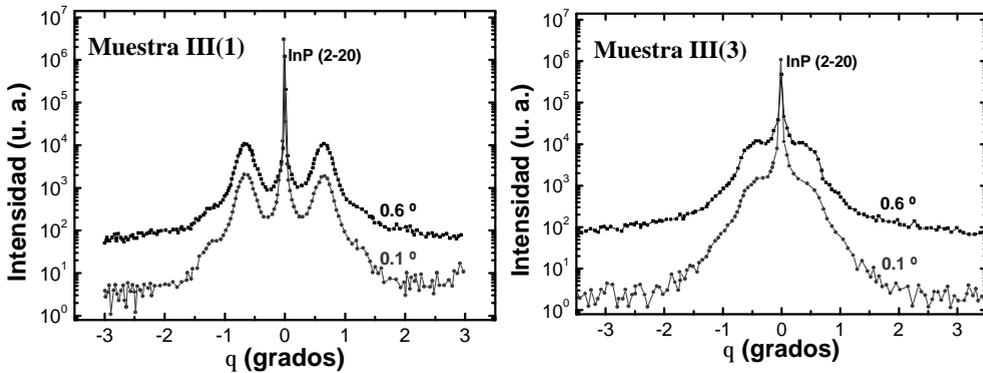
Las medidas por AFM sólo dan información de la morfología de la última capa de hilos cuánticos depositada sin recubrimiento. Para conocer cómo son los hilos en las capas enterradas se han realizado medidas de difracción de rayos X en incidencia rasante en el ESRF.

En la figura 7.5 se muestran los diagramas de difracción de rayos X de las muestras III(1) y III(3) medidos en la dirección [2-20] (dirección paralela a la longitud larga de los hilos) y para ángulos de incidencia  $\alpha = 0.6^\circ$  y  $\alpha = 0.1^\circ$ . Los picos de difracción que aparecen simétricamente a ambos lados del pico de difracción 2-20 del sustrato de InP corresponden a la súper-periodicidad que aparece en el plano de crecimiento (001) debida a la distribución periódica de hilos cuánticos y de su separación angular se puede extraer el periodo de la distribución de los hilos. La posición angular de estos picos coincide para los difractogramas tomados a los dos ángulos e incidencia. Dada la diferencia de longitud de penetración de los rayos X para estos ángulos de incidencia (5 nm para  $\alpha = 0.1^\circ$  y  $>200$  nm para  $\alpha = 0.6^\circ$ ),<sup>14</sup> esperaríamos que el difractograma medido a  $\alpha = 0.6^\circ$  fuera sensible a todas las capas de hilos de la muestra, mientras que el medido a  $\alpha = 0.1^\circ$  fuera sólo sensible a la capa de hilos superficial, es decir, la que es accesible para medidas de AFM. Por lo tanto, los resultados mostrados en la figura 7.5 muestran que el periodo de los hilos en las distintas capas apiladas es siempre el mismo, desde la primera hasta la última.

De estos resultados sobre las muestras III(1) y III(3) se obtiene una separación entre hilos de 18 y 30 nm, respectivamente. Estos valores son muy similares a los observados en las medidas de AFM: 17 y 27 nm (ver figura 7.3). Por lo tanto, de



**Figura 7.4** Diagramas de difracción  $w/2q$  de rayos X de doble cristal en torno a la reflexión (004) del sustrato de InP(001) de las muestras II(1) y II(3) junto a las simulaciones de estructuras periódicas InAs/InP que mejor se ajustan a las medidas. Los espesores  $d_{InAs}$  y  $d_{InP}$  corresponden a las capas de la estructura simulada.

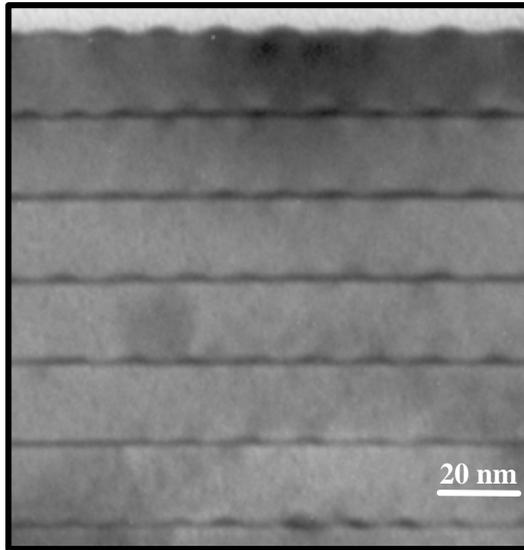


**Figura 7.5** Diagramas de difracción (barrido angular  $q$ ) de rayos X en incidencia rasante (ESRF) con ángulos de incidencia:  $0.6$  y  $0.1$  ° en la dirección [2-20] del sustrato de InP, obtenidos en las muestras III(1) y III(3).

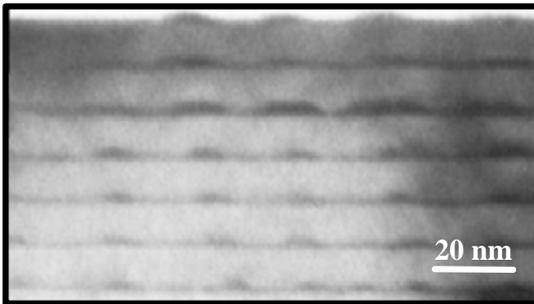
los resultados obtenidos mediante difracción de los rayos X en incidencia rasante y de AFM, se podría afirmar que el cambio de la periodicidad o densidad de hilos cuánticos, ya detectada por AFM en la última capa de las muestras de hilos apilados, tienen también lugar para todas las capas de la estructura. Una ulterior confirmación de esta afirmación se puede obtener de las imágenes de TEM obtenidas en la Universidad de Cádiz.

### 7.2.3 Resultados de TEM

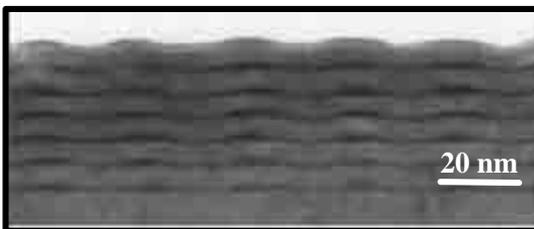
En la figura 7.6 se muestran las imágenes por TEM de las tres muestras de la serie II. En las muestras II(2) y II(3), con valores de  $d(\text{InP}) = 10$  y  $5$  nm, se observa una clara correlación vertical de los hilos cuánticos en las diferentes capas. También se observa que la periodicidad o separación entre hilos es la misma en todas las capas de las estructuras, incluso en la primera, y son muy similares a las correspondientes obtenidas de las imágenes de AFM. En las tablas de datos junto a las imágenes de TEM se muestran los valores geométricos medios de los hilos. En las capas sucesivas a la primera capa de hilos en las muestras II(2) y II(3), a pesar de haber ido depositando una cantidad menor de InAs (ver figura 7.1), se observa un aumento en el tamaño medio de los hilos cuánticos. Este efecto se explica a continuación con las medidas *in situ* de la tensión durante el crecimiento de las muestras de la serie I. Los mismos efectos se observan en las imágenes para las muestras de la serie III en la figura 7.7 que, como contienen hilos cuánticos más pequeños, la correlación vertical es más evidente para espesores menores de la capa espaciadora.



MUESTRA II(1) datos en nm			
Capa	anchura	periodo	altura
1	10±2	16±4	1.9±0.6
2	9±2	17±4	2.0±0.2
3	11.2±1.3	17±3	2.5±0.3
4	10.6±1.7	17±5	3.5±0.6
5	11±2	18±4	2.3±0.4
6	11±3	17±4	2.5±0.5



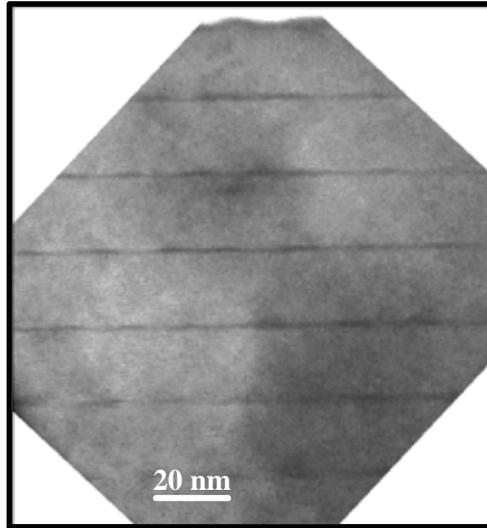
MUESTRA II(2) datos en nm			
Capa	anchura	periodo	altura
1	12±4	23±6	2.9±0.4
2	14±3	21±5	3.3±0.8
3	15±4	23±6	3.1±1.1
4	16±4	28±5	3.0±0.7
5	19±5	27±4	4.0±1.1
6	17±3	26±6	3.4±0.3



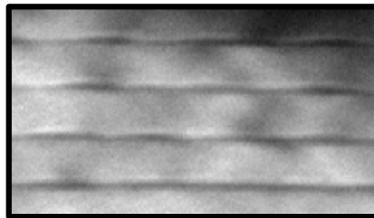
MUESTRA II(3) datos en nm			
Capa	anchura	periodo	altura
1	10.1±1.5	24±3	2.6±0.2
2	11±2	24±3	2.5±0.5
3	9.1±1.4	23±4	3.1±0.4
4	10.6±1.1	23±3	3.4±0.5
5	11.0±1.4	25±5	3.4±0.4
6	8±3	24±5	3.7±0.6

**Figura 7.6** Imágenes de TEM de las muestras que componen la serie II: II(1), II(2) y II(3) con espesores del espaciador  $d(\text{InP}) = 20, 10, 5$  nm, respectivamente. Junto a las imágenes se muestran tablas con los datos geométricos obtenidos de las propias imágenes.

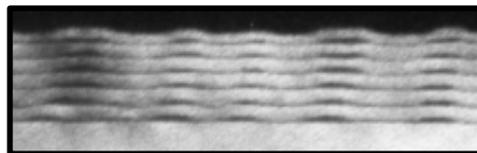
Muestra III(1)  
 $d(\text{InP}) = 20 \text{ nm}$



Muestra III(2)  
 $d(\text{InP}) = 10 \text{ nm}$



Muestra III(4)  
 $d(\text{InP}) = 3 \text{ nm}$

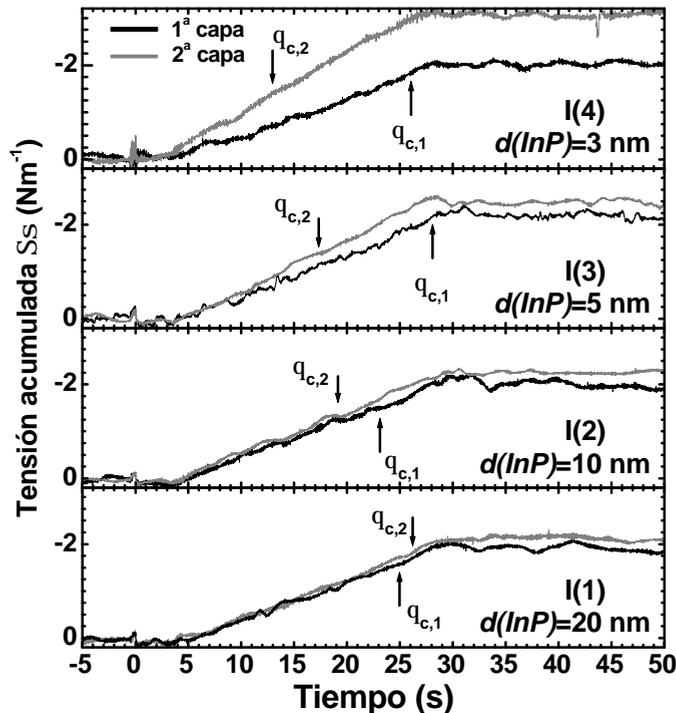


**Figura 7.7** Imágenes de TEM de las muestras III(1), III(2) y III(4) de la serie III. La escala es la misma en las tres imágenes presentadas.

### 7.2.4 Medidas *in situ* de la tensión durante el crecimiento de capas de hilos cuánticos apilados

Con estos experimentos se pretende averiguar a qué son debidos los resultados anteriores, que, de forma tan evidente, muestran efectos de la existencia de hilos cuánticos ya enterrados en InP sobre el crecimiento de los hilos sucesivos para capas espaciadoras de InP suficientemente delgadas. En concreto, se quiere explicar por qué el tamaño de los hilos no cambia e incluso aumenta desde la segunda capa en adelante si la cantidad de InAs depositada (correspondiente al  $q_c$ ) se ha ido reduciendo. Para ello, se han realizado medidas de tensión *in situ* durante el crecimiento de InAs para formar hilos cuánticos sobre otra capa de hilos enterrada, separados por capas espaciadoras de InP de distintos espesores (serie de muestras I).

En la figura 7.8 se muestran las medidas de la tensión acumulada,  $S_s$ , a lo largo de la dirección [1-10] en tiempo real de los procesos de crecimiento de las muestras de la serie I. En todos los casos se observa un incremento lineal en  $S_s$ , indicando un crecimiento pseudo-mórfico a lo largo de la dirección [1-10], ya que la



**Figura 7.8** Tensión acumulada ( $S_s$ ) medida a lo largo de la dirección [1-10] durante la deposición de InAs a 0.1 MC/s en el crecimiento de dos capas de hilos cuánticos apilados separados por diferentes espesores de la capa espaciadora de InP (serie I):  $d(\text{InP}) = 3, 5, 10, 20$  nm. El espesor crítico detectado con el RHEED para la formación de los hilos,  $q_c$ , está marcado con flechas.

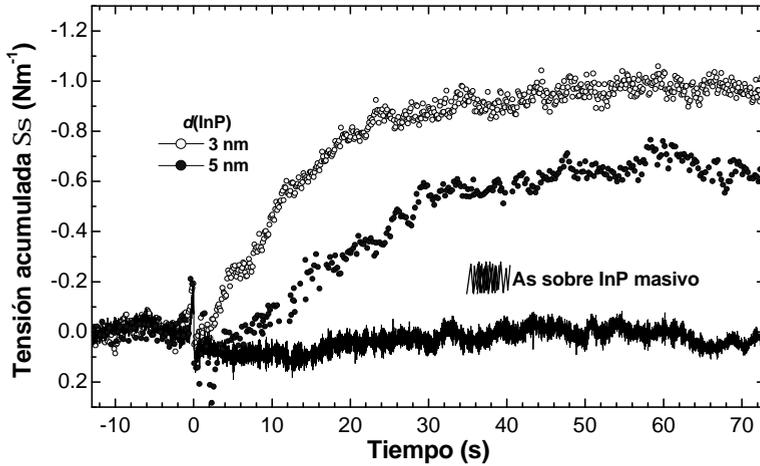
velocidad de deposición de InAs se mantiene constante  $r_g(\text{InAs}) = 0.1$  MC/s. Este comportamiento está completamente en acuerdo con la formación de los hilos cuánticos, que como resultado de su geometría relajan tensión sólo en la dirección perpendicular a su orientación y, por ello no se detecta relajación alguna en la dirección [1-10].<sup>15</sup> De

**Tabla 7.2** Parámetros relevantes en la formación de hilos cuánticos en capas apiladas con diferentes espesores de la capa espaciadora de InP,  $d(\text{InP})$ : diferencia de espesor crítico entre la 1ª y 2ª capa,  $\Delta q_C = q_{C1} - q_{C2}$ , y de las pendientes de la tensión acumulada,  $\Delta m = m_1 - m_2$ ; y la cantidad en exceso de InAs crecido por monocapa depositada en la 2ª capa,  $E(\text{InAs})$ .

$d(\text{InP})$ (nm)	$\Delta \theta_c$ (MC)	$m_1$ (N/ms)	$m_2$ (N/ms)	$\Delta m$ (N/ms)	$E(\text{InAs})$ (MC)
3	1.2	$0.084 \pm 0.003$	$0.126 \pm 0.005$	-0.042	$0.50 \pm 0.08$
5	0.7	$0.088 \pm 0.003$	$0.110 \pm 0.004$	-0.022	$0.26 \pm 0.07$
10	0.3	$0.083 \pm 0.003$	$0.089 \pm 0.004$	-0.006	$0.08 \pm 0.06$
20	0	$0.081 \pm 0.003$	$0.085 \pm 0.003$	-0.004	$0.04 \pm 0.06$

esta manera, la evolución de  $\mathbf{Ss}$  en la dirección [1-10] corresponderá únicamente a la cantidad total de InAs que ha crecido. La formación de los hilos la detectamos con la transición 2D  $\rightarrow$  3D en el diagrama de difracción del RHEED, el método para detectar el espesor crítico antes definido. De la información extraída de la figura 7.8 es evidente que durante la deposición de InAs (rango de tiempo 3-27 segundos) la pendiente de  $\mathbf{Ss}$ , que se debe al crecimiento de una capa tensada de InAs sobre el sustrato de InP, es mayor en la segunda capa de hilos cuánticos que en la primera [parecen coincidir sólo en el caso de la muestra I(1) con  $d(\text{InP}) = 20$  nm]. Además, la pendiente de  $\mathbf{Ss}$  durante el crecimiento de la primera capa es la misma para todas las muestras (ver también la tabla 7.2), tal y como era de esperar, pues corresponden a un mismo experimento: deposición de InAs sobre un sustrato de InP. Sin embargo, durante la deposición de InAs sobre la capa espaciadora de InP que entierra la primera capa de hilos cuánticos (esto es, la segunda capa de hilos), el valor que alcanza  $\Sigma\sigma$  es mayor cuando disminuye  $d(\text{InP})$ . Dado que para  $d(\text{InP}) = 20$  nm la pendiente de  $\Sigma\sigma$  es la misma para la primera y segunda capa, esto prueba que los campos de tensión debidos a los hilos cuánticos enterrados decaen significativamente a esta distancia y no tienen influencia en la formación de la siguiente capa de hilos cuánticos, en buen acuerdo con las medidas de  $q_C$  (figura 7.1 para las series II y III y tabla 7.2 para la serie I).

Usando las constantes elásticas de los materiales masivos InAs e InP se obtiene que la tensión acumulada correspondiente a 1 MC de InAs sobre InP (001) es  $\mathbf{Ss} = 0.78 \text{ Nm}^{-1}$ , que daría una pendiente de  $0.078 \text{ Nm}^{-1}\text{s}^{-1}$  para una velocidad de crecimiento de 0.1 MC/s. Este valor está en buen acuerdo con el valor medio experimental  $m_1 = 0.084 \text{ Nm}^{-1}\text{s}^{-1}$  para la deposición de InAs en las primeras capas de hilos cuánticos de las cuatro muestras (hay que destacar que los valores de los parámetros usados corresponden a los materiales masivos y pueden no ser totalmente correctos para solo 2 capas atómicas). Sin embargo, para las segundas capas de hilos se encuentra una pendiente de  $\mathbf{Ss}$  ( $m_2$ ) apreciablemente mayor. Esto significa que, desde

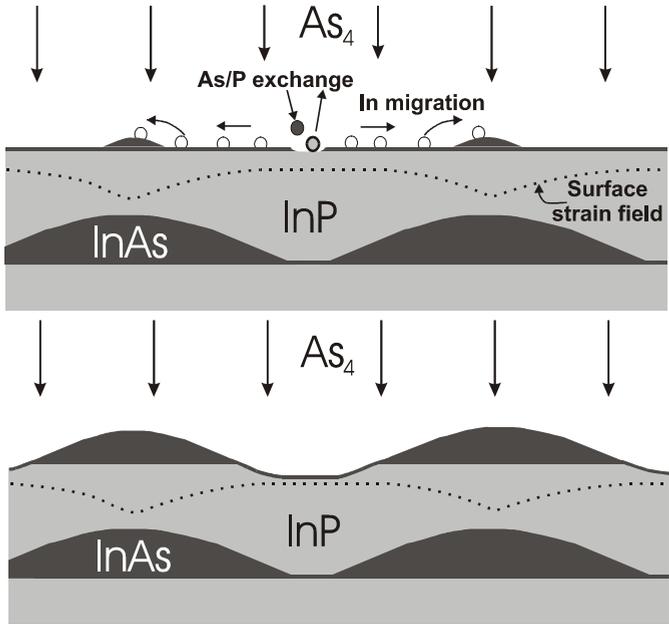


**Figura 7.9** Evolución de la tensión acumulada medida cuando se ha expuesto una superficie plana de InP (línea continua), y superficies de InP separadas de unos hilos cuánticos de InAs enterrados con 5 (círculos llenos) y 3 nm (círculos vacíos).

el inicio de la deposición de InAs, la velocidad de crecimiento real es mayor que la velocidad de deposición fijada por el flujo de indio proveniente de la célula correspondiente. Además, cuanto menor es  $d(\text{InP})$  mayor es  $m_2$ , es decir la velocidad real de crecimiento de InAs es mayor cuanto menor es el espesor de la capa espaciadora de InP. Por ejemplo, se obtiene una relación  $m_2/m_1$  de 1.5 para el caso  $d(\text{InP}) = 3$  nm, lo cual significa que la cantidad de InAs que ha crecido es 1.5 veces más que la cantidad depositada por las células, es decir hay un exceso de 0.5 MC por cada monocapa de InAs depositada (ver la tabla 7.2).

La principal diferencia entre una superficie plana de InP y una superficie de InP con hilos cuánticos de InAs debajo es que, en este último caso, los hilos enterrados producen un campo de tensión inhomogéneo que se propaga hacia la superficie. Esto indicaría que los procesos dependientes de la tensión deben jugar un papel importante en la aparición de una cantidad extra de InAs.<sup>16</sup> Por consiguiente, el aumento de la velocidad efectiva en la deposición de InAs se debe a que existe un crecimiento más rápido en algunas zonas de la superficie, que podrían ser las zonas menos tensadas. Esto debe involucrar procesos de migración del indio sobre la superficie y procesos de intercambio As/P.

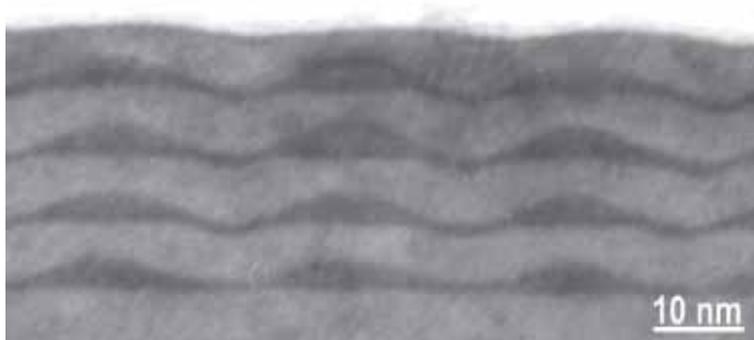
Para probar esta hipótesis se han realizado medidas de la evolución de la  $S_s$  en experimentos similares pero con la superficie de InP expuesta únicamente al flujo de  $\text{As}_4$  a una temperatura de sustrato de 515 °C. La figura 7.9 muestra los resultados obtenidos para la  $S_s$  a lo largo de la dirección [1-10] con el flujo de  $\text{As}_4$  incidiendo sobre una superficie de InP plana sin efecto de la tensión debido a nanoestructuras enterradas (línea continua), y superficies de InP con hilos cuánticos de InAs enterrados a una distancia de 5 y 3 nm. Sin un campo de tensiones procedente de hilos enterrados, no se observan cambios relevantes en la  $S_s$ . El resultado obtenido para la



**Figura 7.10** Esquema del proceso propuesto del crecimiento de InAs a partir de una superficie de InP expuesta al flujo de arsénico (sin deposición de indio) debido a la tensión inducida por los hilos cuánticos de InAs enterrados.

capa de InP sin hilos enterrados era esperable porque el proceso de intercambio As/P en InP(001) satura muy rápidamente, formando una capa tensada bidimensional de InAs que no incorpora tensión en la dirección [1-10] (línea continua en la figura 7.9).<sup>17</sup> Sin embargo, cuando existe una capa de hilos cuánticos de InAs enterrada cerca de la superficie, se observa un incremento de  $\Sigma\sigma$  compresiva que corresponde al crecimiento de InAs sobre la capa bidimensional de InAs formada inicialmente por el proceso de intercambio As/P, incluso cuando no se está depositando indio (círculos en la figura 7.9). Además, unos segundos después de cerrar la célula de fósforo y abrir la de arsénico se observa la transición a un diagrama de difracción tridimensional en la pantalla del RHEED, que corresponde a la formación de los hilos cuánticos.

Estos resultados sugieren que, inmediatamente después de la conmutación entre las células de fósforo y arsénico, el crecimiento tridimensional de InAs empieza en las zonas de baja tensión sobre la superficie. Esto implica un transporte de masa desde la capa bidimensional de InAs formada por el intercambio As/P para formar las islas tridimensionales que luego evolucionarán hacia hilos cuánticos. Este proceso dejaría en los alrededores de las islas tridimensionales zonas desnudas en la superficie de InP expuestas al flujo de arsénico, debido al vaciado de la capa bidimensional de InAs. Una rápida sustitución de los átomos de P por As lleva de nuevo a la formación de otra capa bidimensional de InAs, lo cual actúa como una fuente continua para la formación y agrandamiento de los hilos cuánticos de InAs (ver el esquema de la figura 7.10).



**Figura 7.11** Imagen TEM de una muestra que consiste en cuatro capas de hilos cuánticos de InAs separadas por capas espaciadoras de InP de 5 nm. Se observa una diferencia entre la intercara plana InAs/InP de la primera capa y la morfología específica de la intercara en el resto de las capas, similar a la simulación recreada en la figura 7.10.

El proceso arriba propuesto debería producir una morfología típica que consiste en huecos entre los hilos que están formados encima de mesetas. Esto se puede observar en las imágenes de TEM vistas anteriormente para las muestras de las series II y III con capas espaciadoras de InP estrechas (figuras 7.6 y 7.7). Se puede observar que la base de la primera capa de hilos es plana, mientras que para la segunda y sucesivas capas se observa una estructura como la explicada en este proceso. En la figura 7.11 se muestra otra imagen TEM, con mejor definición para una muestra con cuatro capas de hilos cuánticos y capa espaciadora de InP de 5 nm, donde se observa con mucha más claridad este resultado.

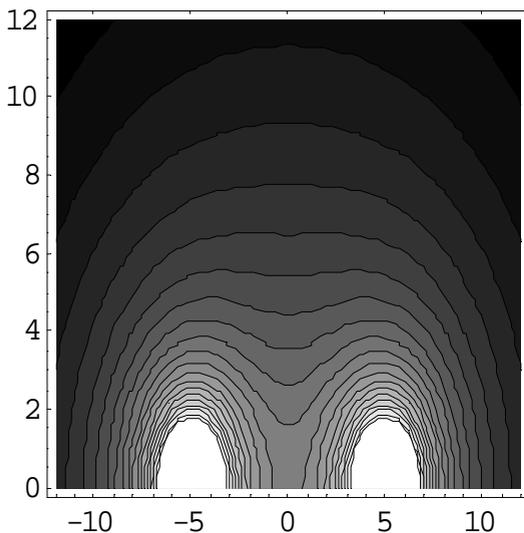
### 7.2.5 Resumen y discusión

Las muestras de capas apiladas de hilos cuánticos de InAs separadas por capas espaciadoras de InP han crecido de acuerdo con los parámetros nominales como demuestran los resultados de los rayos X (ver figura 7.4) y las imágenes de TEM (ver figuras 7.6 y 7.7). El efecto de la tensión en muestras conteniendo capas apiladas de hilos cuánticos de InAs con capas espaciadoras suficientemente delgadas se ha observado claramente en las tres vías de caracterización utilizadas:

- a) Detección del espesor crítico mediante RHEED durante el crecimiento de todas las series de muestras. Se observa una disminución del  $q_C$  en la segunda y sucesivas capas de hilos. (figura 7.1 y tabla 7.2)
- b) Caracterización morfológica de las capas de hilos de las series II y III a partir de las imágenes de AFM y TEM, y de los diagramas de difracción de rayos X en incidencia rasante. Se observa un cambio de la distancia de separación entre los hilos y una correlación vertical entre los hilos de las diferentes capas. (Figuras 7.2, 7.3, 7.5-7.7)

- c) Medidas *in situ* de la tensión acumulada durante el crecimiento de los hilos en la primera y segunda capa de la serie I. Se observa un aumento de la velocidad de crecimiento de InAs por encima de la velocidad de deposición de indio. (Figuras 7.8-7.11)

A partir de los resultados obtenidos, se puede afirmar que el espesor mínimo de la capa espaciadora de InP para tener prácticamente desacoplados en tensión durante el crecimiento de capas apiladas de hilos cuánticos de InAs es alrededor de 20 nm o 10 nm, según si tenemos hilos grandes o pequeños, es decir que la capa espaciadora se haya depositado a una  $T_{SPC} = 380$  o  $515$  °C, respectivamente. La disminución del  $q_C$  depositado, a partir de la segunda capa, cuando se fabrican estructuras apiladas con  $d(InP)$  menores que esos valores es debida a que existe una fuente extra de InAs, a costa de InP de la superficie, según el modelo descrito (figura 7.10). Según éste, debe existir un transporte de masa (InAs) hacia las regiones de menor tensión (producidas por los hilos enterrados), lo cual provoca que se exponga más superficie de InP al flujo de arsénico. Esto da lugar a más cantidad de InAs debido al intercambio As/P, actuando como una fuente extra de material para la formación de los hilos en la segunda capa (y sucesivas). Este modelo también explicaría por qué el tamaño de los hilos cuánticos en las capas segundas y siguientes no sea menor que los de la primera capa, a pesar de haber depositado menos material. Además, la correlación vertical que se observa en las imágenes de TEM corroboraría la parte del modelo sobre el transporte de masa (InAs) hacia las regiones de menor tensión, ya que estas regiones [para pequeños  $d(InP)$ ] se corresponderían prácticamente con la posición de los hilos enterrados en la capa inferior. Las medidas de la figura 7.9 y la



**Figura 7.12** Gráfica de contorno de la propagación de la tensión a través del espacio de dos estructuras puntuales separadas una distancia de 10 (u.a.).

imagen de más alta definición de la figura 7.11 demuestran satisfactoriamente el modelo.

El cambio en la distancia de separación entre los hilos que se observa claramente en las imágenes de AFM podría ser debido a que para ciertos valores de  $d(InP)$  las regiones de menor tensión para el InAs no correspondiesen justamente encima de la posición de los hilos de debajo. La tensión provocada por el grupo alineado de los hilos enterrados se propagará a través de la capa espaciadora de InP, y dependiendo del espesor de ésta, la distribu-

ción de tensión en la superficie será diferente.

Hemos hecho un modelo muy simplificado para ilustrar el efecto de la tensión producida por las nanoestructuras. Se suponen, en lugar de estructuras con la forma de los hilos cuánticos de InAs que aquí se han fabricado, estructuras esféricas o incluso puntuales y que la propagación de tensión a través de la capa espaciadora disminuya de forma inversamente proporcional al cuadrado de la distancia (esto es una aproximación muy burda). Si la capa espaciadora es pequeña, menor que la mitad de la distancia entre las estructuras puntuales, las regiones de menor de tensión en la superficie coincidirían con la posición de las estructuras puntuales. En la figura 7.12 se muestra un esquema de la supuesta propagación de tensión provocada por estructuras puntuales en función del espesor de la capa que las recubre. De lo contrario, si la capa espaciadora es mayor ( $>6$  en la figura 7.12), sin que el efecto de la tensión en la superficie sea despreciable, la región de menor tensión en la superficie empieza a coincidir con el punto intermedio entre las estructuras puntuales. Esta aproximación es muy simple, ya que en el caso de los hilos cuánticos se tienen estructuras tridimensionales complejas con facetas bien definidas, diferentes distribuciones de tamaño, además de la aproximación poco realista de que la propagación de la tensión a través de la capa espaciadora disminuye de forma inversamente proporcional al cuadrado de la distancia. El complicado estudio sobre la propagación de la tensión provocada por nanoestructuras a través de las capas de recubrimiento y espaciadoras se está llevando a cabo por el grupo de la Universidad de Cádiz, que ha colaborado en el desarrollo de este apartado del trabajo.

Como consecuencia, en capas apiladas de nanoestructuras correlacionadas verticalmente, la cantidad de material depositada para la formación de las nanoestructuras debería ser ajustada en cada capa para mejorar la uniformidad de los tamaños.

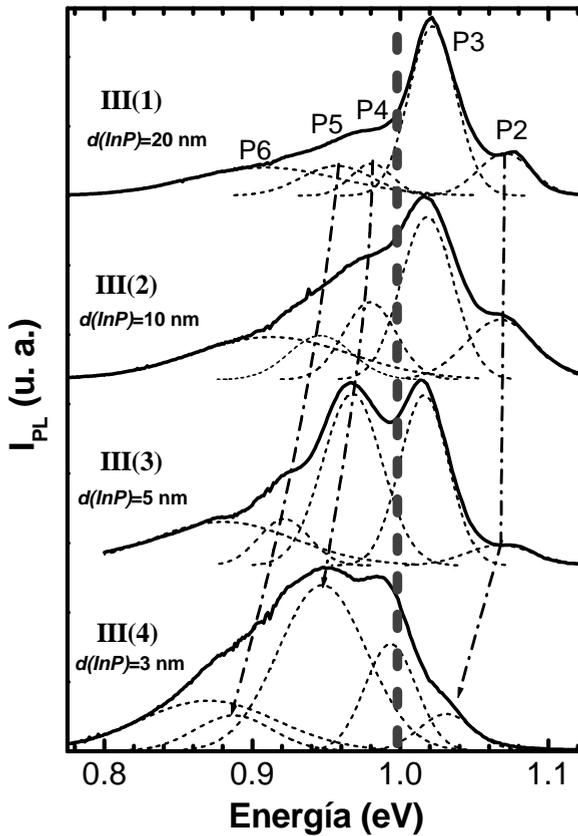
A continuación se muestran los resultados de PL y TRPL de las muestras de capas apiladas de las series III y IV.

### 7.3 Propiedades ópticas

Esta sección está dividida en dos partes. En la primera se muestran los resultados de PL de donde se extrae principalmente información del tamaño de los hilos y el cambio que sufren durante el proceso del crecimiento de las estructuras apiladas. La segunda parte se centra en el estudio del acople electrónico entre las diferentes capas de hilos cuánticos en las muestras mediante los resultados de TRPL.

#### 7.3.1 Resultados de PL

En la figura 7.13 se muestran los espectros de PL medidos a baja temperatura para las muestras de la serie III. Se pueden resolver varios picos gaussianos asociados a familias de hilos con diferentes alturas, igual que en las muestras de capa simple (capítulo 6). Para discutir los resultados de PL se ha realizado un ajuste multi-gaussiano de los espectros, del cual se deducen los picos gaussianos P2, P3, P4, P5 y P6, indicados en la . Se empieza a enumerar desde el P2 para ser coherentes con los picos observados en el espectro de PL de la muestra de capa simple en el capítulo



**Figura 7.13** Espectros de PL de las muestras de la serie III de capas apiladas de hilos cuánticos medidos a 12 K. Se indican las componentes gaussianas P2-P5 asociadas a familias de hilos de diferentes alturas. Las medidas de TRPL se han realizado para energías de detección por encima de la línea de guiones vertical.

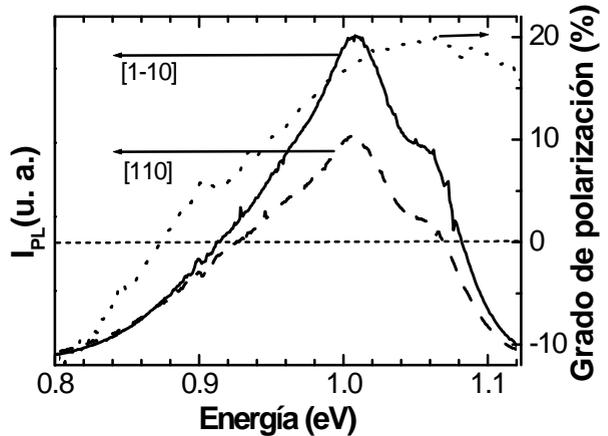
anterior. La componente P6 no se resuelve bien experimentalmente dentro de la banda de PL, lo que introduce un gran error en su determinación (energía de pico y anchura). La componente P6 podría estar relacionada con los hilos más grandes de la distribución de tamaños, aunque también puede venir de la emisión de otras contribuciones, como islas tridimensionales (dots) o niveles de defectos en los alrededores de los hilos cuánticos, probablemente originados por vacantes de átomos de fósforo en las capas espaciadoras de InP.<sup>18</sup> De hecho, se observa una intensidad menos importante en las colas de baja energía de los espectros medidos en muestras de hilos cuánticos de capa simple que han crecido en condiciones similares a las muestras de esta serie III (muestra C1 en el capítulo 6). Además, la anisotropía en la polarización de la señal de PL medida en nuestros hilos cuánticos [ver figura 6.9(b)] no se detecta en la zona de baja energía de la banda de PL en las muestras de la serie III (dominada por la componente P6), como se muestra en la figura 7.14. Parece razonable suponer que la cantidad de impurezas o defectos incorporados en las estructuras de capas

apiladas sea mayor que en las muestras de capa simple, debido a la tensión total acumulada. Dada la probable naturaleza extrínseca de la cola de baja energía de la banda de PL, representada por la componente P6, centraremos el estudio en las componentes P2-P5.

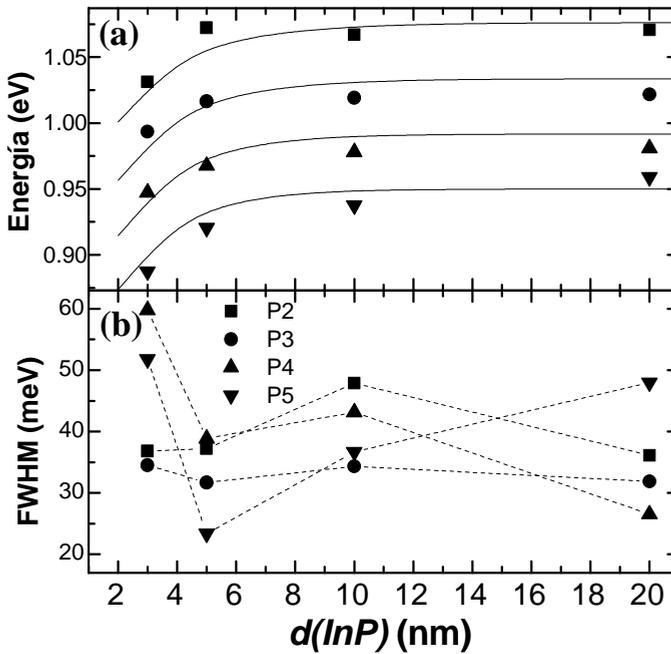
Las alturas promedio de las familias de hilos cuánticos responsables de las componentes P2-P5 son aproximadamente 5-8 MC (1.5 a 2.5 nm), si comparamos las energías de pico con los cálculos.<sup>19,20</sup> Se observa

como las componentes de más baja energía (P4-P5) exhiben un aumento en intensidad cuando se reduce el espesor de la capa espaciadora de InP,  $d(\text{InP})$ . Efectivamente, la intensidad integrada de la componente P4 incluso llega a ser comparable y mayor que la componente P2 para las muestras III(3) y III(4), con  $d(\text{InP}) = 5$  y 3 nm, respectivamente. Esto se traduce en un incremento del número (densidad superficial) de las familias de hilos cuánticos con altura entre 7-8 MC con respecto a las de 5-6 MC. Esto está en buen acuerdo con el ligero aumento de la altura promedio (unas 2 MC  $\sim 0.7$  nm) cuando se reduce  $d(\text{InP})$  observado en las imágenes de AFM de la última capa de hilos (ver figura 7.3). También se observa esta evolución de la altura promedio de los hilos en todas las capas del apilamiento a través de las imágenes TEM (ver figura 7.7). Por consiguiente, es razonable encontrar que el máximo de la distribución de tamaños se haya desplazado desde 6 MC (la componente P3 domina la banda de emisión) hacia 7 MC (donde domina la componente P4) cuando se reduce el valor de  $d(\text{InP})$ . El incremento del tamaño de las nanoestructuras apiladas se ha observado en muestras similares,<sup>3</sup> además de en otros tipos de nanoestructuras como son los puntos cuánticos.<sup>4,21</sup>

Otro efecto importante que se observa en nuestras nanoestructuras apiladas es el desplazamiento hacia bajas energías de la banda de emisión de PL y, evidentemente, de cada una de las componentes gaussianas. Esto se muestra en la figura 7.13 mediante las flechas punteadas y de forma resumida en la figura 7.15(a), donde los picos de energía de las diferentes componentes se han representado en función de  $d(\text{InP})$ . Medimos un desplazamiento de las energías de pico entre 25-40 meV para las componentes P2-P5 (si el desplazamiento para P5 se considera a partir del valor para la muestra con 10 nm de espaciador), que son valores comparables a los reportados en hilos cuánticos de tipo ranura en V de GaAs/AlGaAs y en puntos cuánticos de



**Figura 7.14** Espectros de PL medidos con un polarizador lineal paralelo y perpendicular a los hilos cuánticos de la muestra III(2). El grado de polarización se ha calculado con la ecuación (6.1).

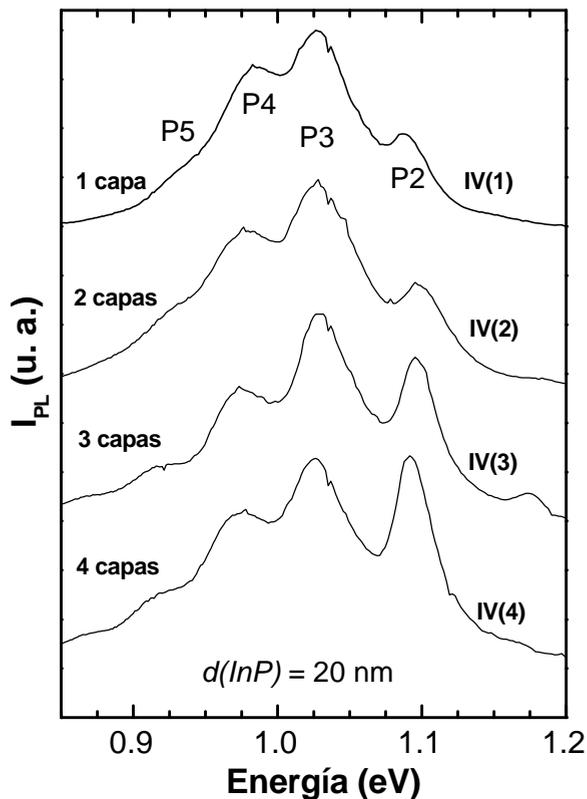


**Figura 7.15** Evolución con el espesor de la capa espaciadora de InP de: (a) la energía de pico (en línea continua representa el cálculo teórico) y (b) anchura a media altura de las diferentes componentes de PL.

InAs/InP.<sup>22,9</sup> Podemos hacer una estimación cuantitativa del acoplamiento electrónico entre nuestros hilos cuánticos mediante la bien conocida aproximación adiabática para pozos cuánticos,<sup>23</sup> tomando las constantes físicas de los materiales InAs e InP de la ref. 20. Se obtienen valores similares al usar el algoritmo de matriz de transferencia para calcular los autovalores y autofunciones (utilizado más adelante) en pozos cuánticos múltiples acoplados verticalmente. En la figura 7.15(a) vemos como las curvas calculadas dan cuenta del significativo acoplamiento electrónico (induciendo el desplazamiento de la PL hacia bajas energías) cuando se reduce el valor de  $d(\text{InP})$  por debajo de 5 nm, como se observa experimentalmente.

A parte del comportamiento intrínseco de la emisión (desplazamiento hacia bajas energías de la emisión de cada componente) y un eventual efecto de filtrado hacia hilos más grandes (un aumento en intensidad de las componentes de baja energía) observado en nuestras muestras, hay que destacar que no se aprecia ninguna mejora de la calidad óptica al fabricar muestras de capas apiladas de hilos cuánticos. Esto se observa mejor en la figura 7.15(b), donde se ha representado las anchuras a media altura de las componentes del espectro de PL en función de  $d(\text{InP})$ . Las anchuras a media altura de las componentes P2 y P3 no parecen cambiar al reducir el valor de  $d(\text{InP})$ . Por el contrario, las anchuras de las componentes P4 y P5 son mayores al reducir el espesor de la capa espaciadora de InP de 20 a 3 nm, aunque estas componentes podrían ser ligeramente afectadas por la influencia de P6.

El estudio de la serie IV puede ayudarnos a diferenciar el efecto de reducir el espesor de la capa espaciadora del apilamiento de varias capas de hilos cuánticos, en principio, sin acoplamiento electrónico importante. La figura 7.16 muestra los espectros de PL de las muestras de la serie IV [1, 2, 3 y 4 capas apiladas con  $d(\text{InP}) = 20$  nm]. Las principales diferencias observadas cuando se apilan más de dos capas de hilos cuánticos son: (i) ligero estrechamiento de las componentes de PL, algo más evidente en las componentes P4-P5, y (ii) incremento de la importancia de las componentes de alta energía, P2-P3, en relación a las de baja energías, P4-P5. Por lo tanto, se observa una mejora positiva en la uniformidad de la distribución de tamaños (al menos desde el punto de vista de la anchura de los hilos) y un cierto efecto de filtrado de tamaños alrededor de alturas de hilo entre 5-6 MC (familias correspondientes a las componentes P2-P3). Como hemos visto anteriormente, en la sección 7.2.4, la influencia de la tensión debida a los hilos enterrados en una estructura con dos capas apiladas es despreciable para  $d(\text{InP}) = 20$  nm. De hecho, en la figura 7.16 se observa que los espectros de PL de las muestras con una y dos capas apiladas de

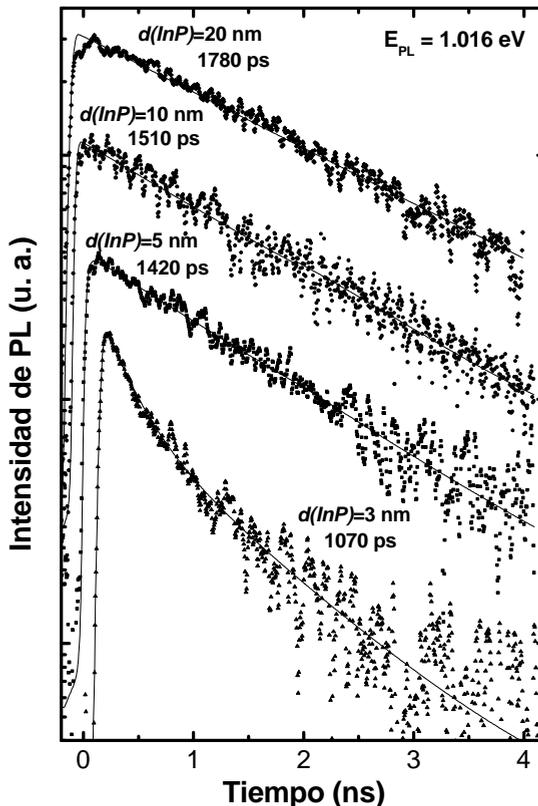


**Figura 7.16** Espectros de PL a 12 K de las muestras de la serie IV, donde se tienen 1, 2, 3 y 4 capas de hilos cuánticos con un espesor de la capa espaciadora de InP de 20 nm.

hilos cuánticos tienen prácticamente el mismo aspecto, y los cambios empiezan a ser apreciables después de apilar tres capas. Así, sería necesario acumular varias capas apiladas de hilos cuánticos con este espesor de la capa espaciadora para producir una mejora apreciable en la calidad óptica (mayor uniformidad del tamaño lateral).<sup>2</sup>

### 7.3.2 Resultados de TRPL

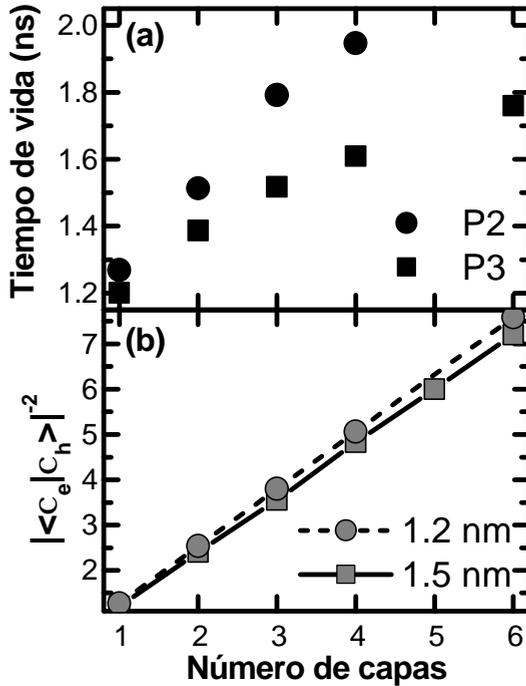
Al igual que en las medidas de TRPL presentadas en el capítulo 6, las energías de detección accesibles están por encima de 1.0 eV, límite indicado con una línea vertical en la figura 7.13. La figura 7.17 muestra los transitorios a la energía de detección de 1.016 eV (alrededor de P3) para las muestras de la serie III, medidos con una densidad de potencia de excitación baja (unos  $10 \text{ Wcm}^{-2}$ ). En todos los casos, se observa un tiempo de subida rápido, más corto que la resolución temporal de la ventana de detección utilizada, lo cual significa un decaimiento rápido de los portadores hacia las nanoestructuras después de haberse fotogenerado por encima del *gap* de InP. Se han registrado dos ventanas temporales ( $2 + 2 \text{ ns}$ ) para tener suficiente dinámica en los transitorios de PL y así poder extraer un buen valor del tiempo de decaimiento. En las muestras con  $d(\text{InP}) = 20, 10$  y  $5 \text{ nm}$  se han medido transitorios mo-



**Figura 7.17** Transitorios de PL medidos a la energía de detección 1.016 eV con una potencia de excitación baja para las muestras de la serie III.

no-exponenciales, pero este no es el caso para  $d(\text{InP}) = 3$  nm. Ya hemos visto, en la sección 6.3.3, que el comportamiento bi-exponencial observado es debido a una dinámica entre excitones libres y localizados. Del modelo estudiado en dicha sección, se dedujo que este comportamiento depende de la relación entre los portadores fotogenerados y los centros de localización. Como las medidas presentadas en la figura 7.17 se realizaron bajo la misma potencia de excitación, podemos deducir que la muestra III(4), con  $d(\text{InP}) = 3$  nm, es la muestra que tiene la menor densidad de centros de localización de la serie III. Sin embargo, dado que todas las muestras de la serie III se han fabricado bajo las mismas condiciones (siendo la única diferencia el espesor de la capa espaciadora) y que se siguen observando las mismas fluctuaciones de altura en las imágenes de AFM (ver figura 7.3), podría darse el caso de transferencia vertical, por efecto túnel, de portadores (o excitones) hacia otros hilos cuánticos de las 6 capas apiladas. Esto podría ser razonable para una fuerte deslocalización vertical de la función de onda de los excitones para tan estrecho espaciador de InP (como vamos a comprobar a continuación), lo que podría resultar en un tiempo de decaimiento corto al principio del transitorio. Por el momento, para la muestra III(4), vamos a considerar el segundo y más largo decaimiento exponencial del transitorio como la recombinación del excitón. Por lo tanto, en la figura 7.17 observamos como el tiempo de vida de los excitones disminuye desde 1780 ps, para  $d(\text{InP}) = 20$  nm, hasta 1070 ps, para  $d(\text{InP}) = 3$  nm. A partir de estos resultados se podría concluir brevemente que el acoplamiento electrónico debido al apilamiento de capas de hilos cuánticos de InAs/InP reduce el tiempo de vida de los excitones. Pero esto no es del todo así, ya que el valor del tiempo de vida obtenido para  $d(\text{InP}) = 20$  nm es 1.5 veces mayor que el correspondiente a una capa simple de hilos cuánticos (ver figura 6.14). Así que, antes de seguir con los resultados de la serie III, vamos a estudiar la serie IV junto a la muestra III(1), donde se estudia el efecto del apilamiento con un acoplamiento débil entre las capas.

En la figura 7.18(a) se representa el tiempo de decaimiento de PL experimental en función del número de capas apiladas de hilos cuánticos con  $d(\text{InP}) = 20$  nm, incluyendo el correspondiente a una capa simple. Se observa un aumento importante del tiempo de vida desde la muestra de capa simple hasta la muestra que contiene 6 capas apiladas de hilos cuánticos. La causa de esto no es una cuestión de que la calidad óptica depende de cada muestra, como ocurre en ocasiones al comparar valores medidos en muestras fabricadas en laboratorios diferentes. Todo lo contrario, se observa un incremento monótono del tiempo de vida con el número de capas apiladas, desde 1.2 ns para la capa simple hasta 1.8 ns para la muestra con 6 capas apiladas (en el caso de la componente P3). Este aumento del tiempo de vida con el número de capas apiladas de hilos cuánticos puede ser explicado por razones extrínsecas (más centros de localización) o por razones intrínsecas, como un comportamiento del confinamiento (y también de acoplamiento) diferente para los electrones y huecos.<sup>24</sup> Se ha demostrado con medidas magnéticas que la función de onda del electrón se difunde a lo largo de la dirección de crecimiento (verticalmente) fuera de los hilos cuánticos de InAs, adentrándose en las barreras de InP, mientras el hueco permanece



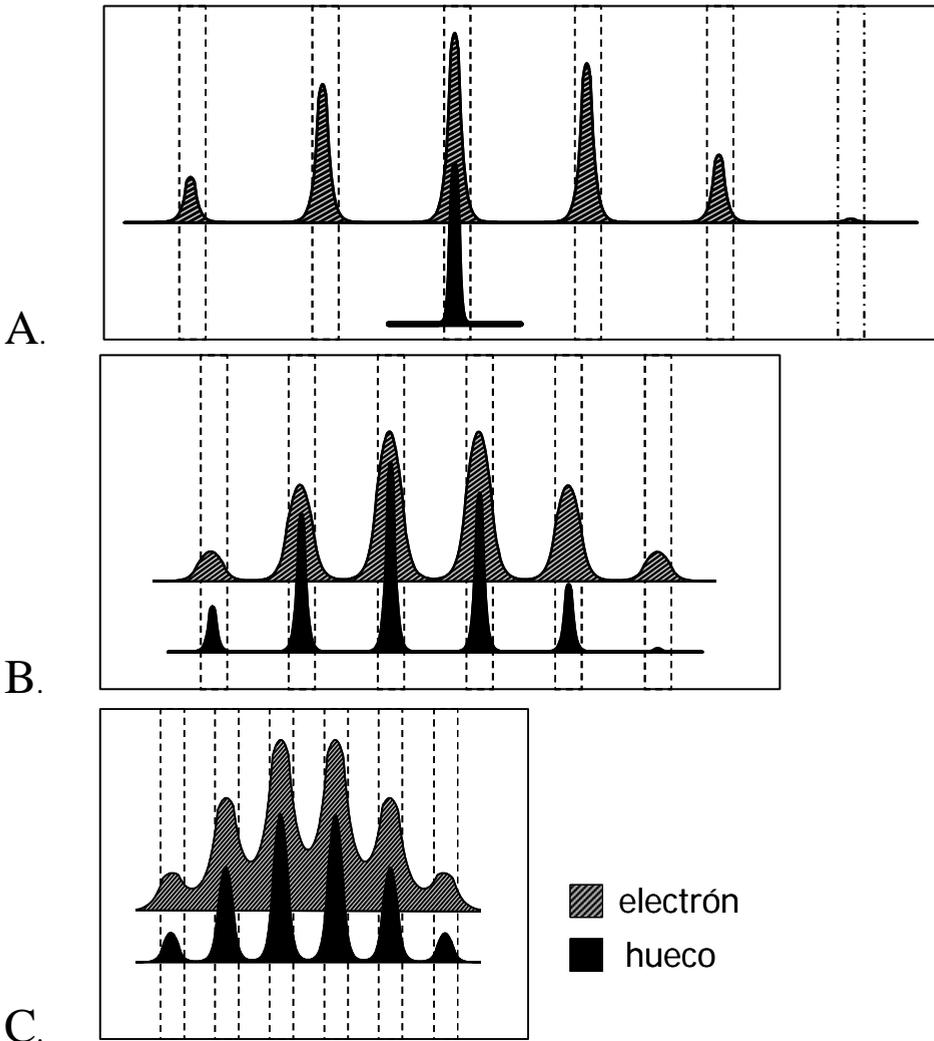
**Figura 7.18** Tiempo de vida de las componentes P2 y P3 en función del número de capas apiladas de hilos cuánticos: (a) experimental [serie IV + muestra III(1)] y (b) calculadas suponiendo pozos cuánticos con anchuras de 1.2 y 1.5 nm.

todavía altamente confinado, debido a la gran diferencia de las masas efectivas.<sup>20</sup> Esto significa una cierta deslocalización de los electrones en la dirección vertical (más importante al añadir capas apiladas), y así una reducción del solapamiento entre las funciones de onda del electrón y el hueco,  $c_e$  y  $c_h$ , cuando se incrementa el número de capas apiladas. En una primera aproximación, si no se consideran los efectos excitónicos, el tiempo de recombinación,  $t_{rad}$ , a una energía de detección variará según la expresión:

$$\frac{1}{t_{rad}} = \frac{1}{t_0} \langle c_e | c_h \rangle, \quad (7.1)$$

donde  $t_0$  es una constante para comparar con los valores experimentales. Como una primera estimación, hemos calculado la expresión (7.1) usando un algoritmo de matriz de transferencia para pozos cuánticos de InAs/InP con anchuras de 1.2 y 1.5 nm separados por barreras de InP de 20 nm (tomando los parámetros de la ref. 20). El resultado se ha representado en la figura 7.18(b). Se obtiene un aumento lineal del tiempo de recombinación con el número de capas, con una pendiente cuatro veces mayor que la observada experimentalmente. Con energías de detección diferentes (componentes P3 y P2), el tiempo de decaimiento aumenta más rápido para energías de detección mayores (pozos más estrechos en la simulación), lo que también se re-

produce en la simulación con pozos cuánticos. Los cálculos predicen que hay acoplamiento entre los pozos para los electrones, y que tienen más probabilidad de estar localizados en los pozos centrales, mientras que no existe acoplamiento para los huecos, los cuales están espacialmente localizados en los pozos donde fueron fotogenerados. Esta situación correspondería al esquema A representado en la figura 7.19. Esto implicaría una recombinación espacial indirecta que sería responsable de la reducción del solapamiento entre las funciones de onda del electrón y el hueco, y por lo tanto al aumento del tiempo de recombinación que se observa experimentalmente.

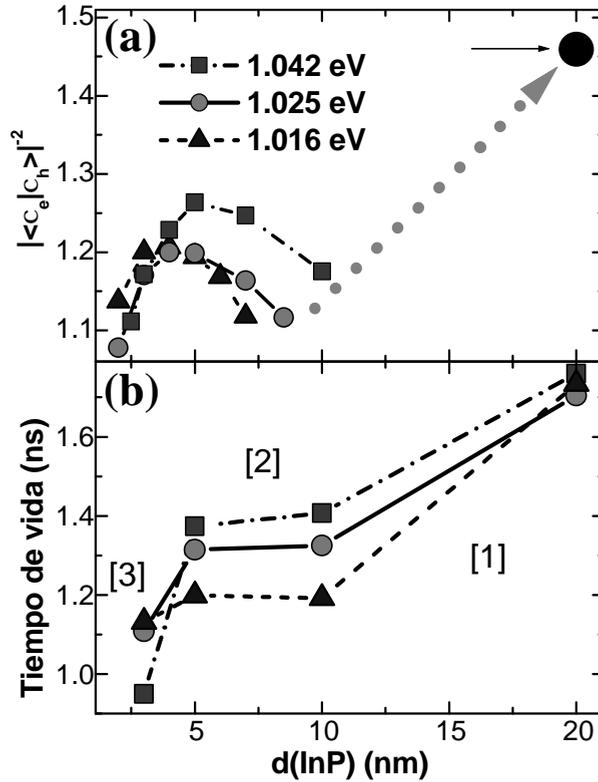


**Figura 7.19** Esquemas de las posibles configuraciones de las funciones de onda del electrón y el hueco en una estructura con 6 pozos cuánticos InAs/InP. Los pozos de InAs se representan con los rectángulos grises bordeados con líneas a trazos y el InP en blanco.

Las diferencias cuantitativas y el cambio de pendiente observado en la gráfica de los resultados experimentales de la figura 7.18(a) no se han reproducido exactamente con el modelo. Esta compensación de la recombinación indirecta asociada a la deslocalización vertical del electrón podría ser principalmente debida a efectos excitónicos y/o campos de tensión. La interacción coulombiana, especialmente en hilos cuánticos, debería favorecer la localización de los electrones en el pozo donde se hayan fotogenerado (más cerca del hueco) y así compensar la situación descrita arriba mediante la estimación con el modelo basado en el electrón y el hueco por separado. Aunque también podría deberse a pequeños cambios en las dimensiones y en el alineamiento vertical de los hilos apilados, desde la primera hasta la última capa. De hecho, para  $d(\text{InP}) = 20$  nm, en las imágenes TEM no se observa un perfecto alineamiento ni correlación de los tamaños en la dirección vertical de los hilos cuánticos (ver figura 7.7). En esta situación más realista, la función de onda de los electrones estaría más deslocalizada que la del hueco, pero ahora estaría más centrada donde los electrones fueron fotogenerados. Esta última hipótesis es más fiable, ya que encontramos menos diferencias entre las medidas experimentales y las simulaciones para el caso en que se reduce el espesor de la capa espaciadora (como veremos a continuación), y en esa situación existe una mayor correlación vertical en los hilos según las imágenes de TEM.

En la figura 7.20 resumimos los resultados del tiempo de recombinación obtenidos a partir del modelo (a) y de las medidas experimentales (b). Se observa una reducción del tiempo de decaimiento por un factor 1.5-1.7 cuando se disminuye el espesor de la capa espaciadora de InP desde 20 a 3 nm. Ahora, la estimación mediante la expresión (7.1) con pozos cuánticos representada en la figura 7.20(a) se ajusta mejor a los valores experimentales. Esto es un signo de que los efectos excitónicos no son tan importantes como se discutía en el párrafo anterior sobre la influencia del número de capas apiladas.

Los resultados de TRPL, simulados o experimentales en la figura 7.20, parecen exhibir tres regiones distintas: (1) capa espaciadora mayor de 10 nm, (2) espesor de la capa espaciadora entre 4-10 nm y (3) espesor por debajo de 4-5 nm. La primera región es la que se ha explicado arriba con el apilamiento de varias capas separadas por  $d(\text{InP}) = 20$  nm, esto es el esquema A de la figura 7.19, donde la función de onda del electrón envuelve enteramente la estructura de las capas apiladas (con la máxima probabilidad en el medio) mientras el hueco se mantiene localizado en un pozo dado (con la misma probabilidad en cualquiera de ellos). Para valores de  $d(\text{InP})$  entre 4-10 nm, aproximadamente, se observa un acoplamiento intermedio para los electrones y débil para los huecos. En esta situación las funciones de onda del electrón y el hueco se expanden verticalmente sobre la estructura de capas apiladas y toman el valor máximo en los pozos centrales, esto se ve más claramente en el esquema B de la figura 7.19. El solapamiento de las funciones de onda del electrón y el hueco es mayor, obteniéndose así tiempos de recombinación más cortos que en la primera región. Estos tiempos de recombinación son comparables a los que se obtienen para una muestra de una sola capa de hilos cuánticos. La última región corresponde a un aco-



**Figura 7.20** Tiempos de recombinación en función del espesor de la capa espaciadora de InP: (a) calculados para 6 pozos cuánticos y (b) medidos experimentalmente en capas de hilos cuánticos InAs/InP apilados.

plamiento fuerte para el electrón y moderado para el hueco, con lo cual el solapamiento de las funciones de onda empieza a aumentar, debido a una alta deslocalización del electrón a lo largo de la dirección de crecimiento, como puede verse en el esquema C de la figura 7.19. La función de onda del electrón tiende a cero en las barreras de InP exteriores a la estructura de capas apiladas, pero no en las barreras interiores. Este fuerte acoplamiento es el que da lugar a un corrimiento hacia bajas energías de la emisión de PL, como se ha visto en los resultados del apartado anterior (ver figura 7.15), y de la reducción del tiempo de recombinación para un espesor de la capa espaciadora de 3 nm. Esta situación es similar a la observada en nanoestructuras simétricamente acopladas.<sup>4,25</sup>

## 7.4 Conclusiones

Durante el crecimiento de muestras con capas apiladas de hilos cuánticos InAs/InP, si el espesor de la capa espaciadora de InP es suficientemente pequeño, se detecta la influencia de la tensión de los hilos enterrados debajo mediante RHEED con una reducción del espesor crítico entre capa y capa. Esta tensión tiene conse-

cuencias sobre la morfología de los hilos cuánticos, como se observa en los estudios de AFM, difracción por rayos X en incidencia rasante y TEM, que parece cambiar en todas las capas de la estructura. Este cambio de la morfología (altura, anchura y separación de los hilos) depende del espesor de la capa espaciadora de InP, ya que la distribución de tensiones en la superficie es diferente para cada caso. La disminución de la cantidad de InAs en cada capa necesaria para la formación de los hilos se explica a partir de los resultados obtenidos de medir la tensión acumulada *in situ* durante el crecimiento de dos capas apiladas de hilos cuánticos InAs/InP. La tensión provocada por los hilos enterrados genera puntos preferenciales de nucleación, lo que implica un transporte de InAs hacia esas regiones, esto deja zonas de la superficie de InP expuesta al flujo de arsénico, donde por el efecto de intercambio As/P se produce una cantidad extra de InAs. Esta cantidad de InAs involucrada en la formación de los hilos no ha sido depositada desde la célula de indio, por lo tanto, la cantidad de InAs que necesitamos depositar para detectar la formación de los hilos con RHEED será menor. Desde el punto de vista de crecimiento, para obtener tamaños de hilos iguales en todas las capas habría que depositar justo el espesor crítico detectado por RHEED en cada una de las capas.

En los resultados de PL se observa que el apilamiento produce un efecto de filtrado de tamaños en los hilos cuánticos. Al ir reduciendo el espesor de la capa espaciadora de InP se obtiene un filtrado hacia hilos más grandes, aunque para un espesor ancho (20 nm) parece observarse un filtrado hacia familias de hilos más pequeños. En el primer caso no se observa ninguna mejora en la anchura de emisión de las componentes de PL, pero sí se observa ligeramente en el segundo caso. Según estos resultados, la mejor estructura para ser utilizada como región activa en diodos láser estaría compuesta por muchas capas apiladas (>10) separadas por capas de InP grandes (20 nm), así se obtendría una distribución de tamaños (al menos de anchuras de los hilos) bastante estrecha.

A partir de los resultados de TRPL se obtienen en detalle los efectos de acoplamiento electrónico entre las diferentes capas apiladas de hilos cuánticos InAs/InP. En función del espesor de la capa espaciadora de InP se observan tres regiones del acoplamiento vertical de las funciones de onda de los portadores: (i) acoplamiento débil para el electrón y despreciable para el hueco, (ii) acoplamiento intermedio para el electrón y débil para el hueco, y (iii) acoplamiento fuerte para el electrón y moderado para el hueco. El tiempo de recombinación radiativo es inversamente proporcional al solapamiento de las funciones de onda del electrón y el hueco. Así, tenemos tiempos de recombinación más largos en la región (i), incluso mayores que los obtenidos en muestras de una sola capa de hilos cuánticos InAs/InP. Los tiempos de recombinación largos ayudarían a conseguir la inversión de población en dispositivos láser, ya que la emisión estimulada es mucho más rápida que la emisión espontánea. Por consiguiente, las estructuras de capas apiladas de hilos cuánticos correspondientes a la región (i) serían recomendables para su utilización como región activa. Estas estructuras corresponden a las que tiene un espaciador de InP de unos 20 nm, las

mismas con las que se obtendría una mejora en la calidad óptica, desde el punto de vista de PL.

## Bibliografía

- <sup>1</sup> G. S. Solomon, J. A. Trezza, A. F. Marshall y J. S. Harris, Jr., *Vertically Aligned and Electronically Coupled Growth Induced InAs Islands in GaAs*, Phys. Rev. Lett. **76**, 952 (1996).
- <sup>2</sup> J. Tersoff, C. Teichert y M. G. Lagally, *Self-Organization in Growth of Quantum Dot Superlattices*, Phys. Rev. Lett. **76**, 1675 (1996).
- <sup>3</sup> B. Alén, J. Martínez-Pastor, L. González, J. M. García, S. I. Molina, A. Ponce y R. García, *Size-filtering effects by stacking InAs/InP (001) self-assembled quantum wires into multilayers*, Phys. Rev. B **65**, 241301(R) (2002).
- <sup>4</sup> N. N. Ledentsov, V. A. Shchukin, M. Grundmann, N. Kirstaedter, J. Böhrer, O. Schmidt, D. Bimberg, V. M. Ustinov, A. Yu. Egorov, A. E. Zhukov, P. S. Kop'ev, S. V. Zaitsev, N. Yu. Gordeev, Zh. I. Alferov, A. I. Borovkov, A. O. Kosogov, S. S. Ruvimov, P. Werner, U. Gösele y J. Heydenreich, *Direct formation of vertically coupled quantum dots in Stranski-Krastanow growth*, Phys. Rev. B **54**, 8743 (1996).
- <sup>5</sup> J. He, R. Nötzel, P. Offermans, P. M. Koenraad, Q. Gong, G. J. Hamhuis, T. J. Eijkemans y J. H. Wolter, *Formation of columnar (In,Ga)As quantum dots on GaAs(100)*, Appl. Phys. Lett. **85**, 2771 (2004).
- <sup>6</sup> D. Granados, J. M. García, T. Ben y S. I. Molina, *Vertical order in stacked layers of self-assembled In(Ga)As quantum rings on GaAs (001)*, Appl. Phys. Lett. **86**, 071918 (2005).
- <sup>7</sup> D. Fuster, M. U. González, L. González, Y. González, T. Ben, A. Ponce y S. I. Molina, *Stacking of InAs/InP(001) quantum wires studied by in situ stress measurements: Role of inhomogeneous stress fields*, Appl. Phys. Lett. **84**, 4723 (2004).
- <sup>8</sup> B. Alén, J. Martínez-Pastor, D. Fuster, J. M. García, L. González, S. I. Molina, A. Ponce y R. García, *Size self-filtering effect in vertical stacks of InAs/InP self-assembled quantum wires*, Physica E **17**, 174 (2003).
- <sup>9</sup> P. Miska, J. Even, C. Paranthoen, O. Dehaese, A. Jbeli, M. Senès y X. Marie, *Vertical electronic coupling between InAs/InP quantum-dot layers emitting in the near-infrared range*, Appl. Phys. Lett. **86**, 111905 (2005).
- <sup>10</sup> O. G. Schmidt y K. Eberl, *Multiple layers of self-assembled Ge/Si islands: Photoluminescence, strain fields, material interdiffusion, and island formation*, Phys. Rev. B **61**, 13721 (2000).
- <sup>11</sup> T. Kato, T. Takeuchi, Y. Inoue, S. Hasegawa, K. Inoue y H. Nakashima, *Stacked GaAs multi-quantum wires grown on vicinal GaAs(110) surfaces by molecular beam epitaxy*, Appl. Phys. Lett. **72**, 465 (1998).
- <sup>12</sup> P. Miska, J. Even, C. Paranthoen, O. Dehaese, A. Jbeli, M. Senès y X. Marie, *Vertical electronic coupling between InAs/InP quantum-dot layers emitting in the near-infrared range*, Appl. Phys. Lett. **86**, 111905 (2005).
- <sup>13</sup> B. Deveaud, F. Clerot, A. Chomette, A. Regreny, R. Ferreira, G. Bastard y B. Sermage, *Europhys. Lett.* **11**, 367 (1990).  
M. Hjiri, F. Hassen, H. Maaref, A. Jbeli, M. Senes, X. Marie, T. Amand, B. Salem, G. Bremond y M. Gendry, *Arsenic pressure and spacer layer thickness effects on the optical properties of stacked InAs/InAlAs quantum dot array*, Phys. Stat. Sol. (c) **2**, 1399 (2005).
- <sup>14</sup> Helmut Dosch, *Critical phenomena at surfaces and interfaces. Evanescent X-Ray and Neutron scattering* (Springer-Verlag Springer Tracts in Modern Physics Vol. 126, 1992).

- <sup>15</sup> J. M. García, L. González, M. U. González, J. P. Silveira, Y. González y F. Briones, *InAs/InP(001) quantum wire formation due to anisotropic stress relaxation: in situ stress measurements*, J. Cryst. Growth **227-228**, 975 (2001).
- <sup>16</sup> H. R. Gutiérrez, M. A. Cotta, J. R. R. Bortoleto, and M. M. G. De Carvalho, *Role of group V exchange on the shape and size of InAs/InP self-assembled nanostructures*, J. Appl. Phys. **92**, 7523 (2002).
- B. Wang, F. Zhao, Y. Peng, Z. Jin, Y. Li, and S. Liu, *Self-organized InAs quantum dots formation by As/P exchange reaction on (001) InP substrate*, Appl. Phys. Lett. **72**, 2433 (1998).
- S. Yoon, Y. Moon, T. Lee, and E. Yoon, *Effects of As/P exchange reaction on the formation of InAs/InP quantum dots*, Appl. Phys. Lett. **74**, 2029 (1999).
- H. Yang, P. Ballet, and G. J. Salamo, *Formation of quantum wires and dots on InP(001) by As/P exchange*, J. Appl. Phys. **89**, 7871 (2001).
- <sup>17</sup> M. U. González, J. M. García, L. González, J. P. Silveira, Y. González, J. D. Gómez y F. Briones, *In situ measurements of As/P exchange during InAs/InP(001) quantum wires growth*, Appl. Surf. Sci. **188**, 188 (2002).
- <sup>18</sup> M. Gendry, C. Monat, J. Brault, P. Regreny, G. Hollinger, B. Salem, G. Guillot, T. Benyatou, C. Bru-chevallier, G. Bremond, and O. Marty, *From large to low height dispersion for self-organized InAs quantum sticks emitting at 1.55  $\mu\text{m}$  on InP (001)*, J. Appl. Phys. **95**, 4761 (2004).
- <sup>19</sup> B. Alén, J. Martínez-Pastor, A. García-Cristóbal, L. González y J. M. García, *Optical transitions and excitonic recombination in InAs/InP self-assembled quantum wires*, Appl. Phys. Lett. **78**, 4025 (2001).
- <sup>20</sup> J. Maes, M. Hayne, Y. Sidor, B. Partoens, F. M. Peeters, Y. González, L. González, D. Fuster, J. M. García y V. V. Moshchalkov, *Electron wave-function spillover in self-assembled InAs/InP quantum wires*, Phys. Rev. B **70**, 155311 (2004).
- <sup>21</sup> J. He, R. Nötzel, P. Offermans, P. M. Koenraad, Q. Gong, G. J. Hamhuis, T. J. Eijkemans, and J. H. Wolter, *Formation of columnar (In,Ga)As quantum dots on GaAs(100)*, Appl. Phys. Lett. **85**, 2771 (2004).
- <sup>22</sup> T. Kato, T. Takeuchi, Y. Inoue, S. Hasegawa, K. Inoue, and H. Nakashima, *Stacked GaAs multi-quantum wires grown on vicinal GaAs(110) surfaces by molecular beam epitaxy*, Appl. Phys. Lett. **72**, 465 (1998).
- <sup>23</sup> M. Korkusinski and P. Hawrylak, *Electronic structure of vertically stacked self-assembled quantum disks*, Phys. Rev. B **63**, 195311 (2001).
- <sup>24</sup> M. Colocci, A. Vinattieri, L. Lippi, F. Bogani, M. Rosa-Clot, S. Taddei, A. Bosacchi, S. Franchi, and P. Frigeri, *Controlled tuning of the radiative lifetime in InAs self-assembled quantum dots through vertical ordering*, Appl. Phys. Lett. **74**, 564 (1999).
- <sup>25</sup> G. W. Bryant, *Exciton coherence in symmetric coupled quantum wells and dots*, Phys. Rev. B **47**, 1683 (1993).

## 8 Conclusiones finales

En esta memoria se han expuesto los resultados obtenidos del estudio realizado sobre el sistema hetero-epitaxial InAs/InP. El tema principal de la memoria son los hilos cuánticos de InAs/InP y capas apiladas de estos. El estudio realizado en superficies de InAs e InP y en pozos cuánticos sirven de complemento para entender mejor los procesos de crecimiento y propiedades ópticas de los hilos cuánticos.

Gracias a la caracterización de las superficies de InAs e InP (001) se han entendido mejor los procesos de crecimiento y recubrimiento de los hilos cuánticos InAs/InP. La tensión superficial, inducida por las diferentes reconstrucciones superficiales, puede ser determinante en el crecimiento de los hilos cuánticos, ya que ésta, dependiendo de las condiciones de crecimiento, podría presentar una alta asimetría que compensara la tensión de la capa depositada responsable de la formación de los hilos. Los estudios sobre los procesos de intercambio As/P y P/As que ocurren durante el crecimiento de las intercaras InP/InAs e InAs/InP también nos han proporcionado buena información sobre el crecimiento y recubrimiento de los hilos cuánticos. Hemos comprobado que estos efectos pueden ser utilizados como herramientas para el diseño de muestras de hilos cuánticos con emisión en la longitud de onda deseada.

Combinando diferentes vías para la sintonización de la longitud de onda de la PL en los hilos cuánticos durante el crecimiento, se ha conseguido barrer la emisión dentro de un amplio rango, 1.2 - 1.9  $\mu\text{m}$  a temperatura ambiente. Estas longitudes de onda tan largas serían útiles para ciertos tipos de diodos láser, inaccesibles con el crecimiento de pozos cuánticos de InAs/InP.

En la emisión óptica de los hilos cuánticos InAs/InP se observan efectos asociados a una dinámica excitónica entre estados localizados y libres. Hemos reproducido bastante bien esta dinámica mediante la resolución de un sistema de ecuaciones de balance en las que los niveles asociados a excitones localizados y libres están

implicados. Estos estados localizados los asociamos principalmente a las fluctuaciones de altura que se dan a lo largo de los hilos. Con el modelo reproducimos el decaimiento bi-exponencial, observado en las medidas de los transitorios de PL, que se da para una densidad de potencia de excitación alta, debido a que los estados localizados se saturan.

Los resultados obtenidos en capas apiladas de hilos cuánticos muestran dos efectos principales: uno debido a la propagación de tensión de los hilos enterrados y otro debido al acoplamiento electrónico entre los hilos de InAs de las diferentes capas. El primero se manifiesta en la caracterización morfológica y estructural como un cambio en los parámetros geométricos de los hilos en todas las capas (altura, anchura y separación entre hilos), debido a la distribución de la tensión en la superficie durante la deposición de InAs para formar las distintas capas de hilos. Esto también se manifiesta en la caracterización óptica con un aumento de intensidad de las componentes de más baja energía (hilos más grandes) para espesores de la capa espaciadora pequeñas. El segundo efecto es principalmente visible en las medidas de los transitorios de PL, donde se observa una deslocalización diferente para el electrón y el hueco. Esto cambia la superposición de las funciones de onda entre ambos, y por lo tanto el tiempo de recombinación radiativa. Dependiendo de la estructura de las capas apiladas (espesor del espaciador de InP y del número total de capas), se ha podido sintonizar el tiempo de recombinación entre 1070 y 1780 ps (siendo ~1200 el tiempo de vida de una capa simple de hilos cuánticos).

El mejor diseño de una estructura basada en hilos cuánticos de InAs/InP para ser utilizada como medio activo de un diodo láser, según los resultados expuestos en esta memoria, sería una estructura con muchas capas apiladas (>10) de hilos cuánticos separadas con un espesor de la capa espaciadora de InP (20 nm) tal que permita el acoplamiento vertical de los electrones.

---

**Publicaciones relacionadas con el trabajo presentado en esta memoria:**

- *Size self-filtering effect in vertical stacks of InAs/InP self-assembled quantum wires.*  
B. Alén, J. Martínez-Pastor, D. Fuster, J.M. García, L. González, S.I. Molina, A. Ponce y R. García, **Physica E** **17**, 174-176 (2003).
- *Stacking of InAs/InP(001) quantum wires studied by in situ stress measurements: Role of inhomogeneous stress fields.*  
D. Fuster, M. U. González, L. González, Y. González, T. Ben, A. Ponce y S. I. Molina, **Applied Physics Letters** **84**, 4723-4725 (2004).
- *Size control of InAs/InP(001) quantum wires by tailoring P/As exchange.*  
D. Fuster, M. U. González, L. González, Y. González, T. Ben, A. Ponce, S-I. Moilna y J. Martínez-Pastor, **Applied Physics Letters** **85**, 1424-1426 (2004).
- *Emission wavelength engineering of InAs/InP(001) quantum wires.*  
D. Fuster, M. U. González, L. González, Y. González, J. Martínez-Pastor, T. Ben, A. Ponce y S- I. Moilna, **European Physical Journal B** **40**, 433-437 (2004).
- *Electron wave-function spillover in self-assembled InAs/InP quantum wires.*  
J. Maes, M. Hayne, Y. Sidor, B. Partoens, F. M. Peeters, Y. González, L. González, D. Fuster, J. M. García y V. V. Moshchalkov, **Physical Review B** **70**, 155311 (2004).
- *Exciton recombination dynamics in InAs/InP self-assembled quantum wires.*  
D. Fuster, J. Martínez-Pastor, L. González y Y. González, **Physical Review B** **71**, 205329 (2005).
- *Size and emission wavelength control of InAs/InP quantum wires.*  
D. Fuster, L. González, Y. González, M. U. González y J. Martínez-Pastor, **Journal of Applied Physics** **98**, 033502 (2005).
- *In situ measurements of InAs and InP (001) surface stress changes induced by surface reconstruction transitions.*  
D. Fuster, M. U. González, Y. González y L. González, **Surface Science**, aceptado (2005).
- *Different regimes of electronic coupling and their influence on exciton recombination in vertically stacked InAs/InP quantum wires.*  
D. Fuster, J. Martínez-Pastor, L. González y Y. González, **Physical Review B**, enviado (2005).